

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Robert BATICLE

Ingénieur Chimiste I. C. P.

- 1^{re} THÈSE : ÉTUDE DU MOUILLAGE DES SOLIDES PULVERULENTS PAR UNE MÉTHODE DE MESURE DYNAMIQUE
APPLICATION AU BROYAGE DES PEINTURES
- 2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 18 Juin 1948 devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL, *Président.*

WYART

CHAMPETIER

} *Examineurs.*

1948



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547114_0015

BATICLE (R.) - Etude du
mouillage des solides pulvé-
rulents par une méthode de
mesure dynamique.

Application au broyage des
peintures.

Paris - Les Reproductions
A. POIDEVIN-1950-in-4°, 85 p.

Th.Ing.Doc.-Paris 1950 N° 245

BATICLE (R.) - Etude du
mouillage des solides pulvé-
rulents par une méthode de
mesure dynamique.

Application au broyage des
peintures.

Paris - Les Reproductions
A. POIDEVIN-1950-in-4°, 85 p.

Th.Ing.Doc.-Paris 1950 N° 245

BATICLE (R.) - Etude du
mouillage des solides pulvé-
rulents par une méthode de
mesure dynamique.

Application au broyage des
peintures.

Paris - Les Reproductions
A. POIDEVIN-1950-in-4°, 85 p.

Th.Ing.Doc.-Paris 1950 N° 245

BATICLE (R.) - Etude du
mouillage des solides pulvé-
rulents par une méthode de
mesure dynamique.

Application au broyage des
peintures.

Paris - Les Reproductions
A. POIDEVIN-1950-in-4°, 85 p.

Th.Ing.Doc.-Paris 1950 N° 245

BATICLE (R.) - Etude du
mouillage des solides pulvé-
rulents par une méthode de
mesure dynamique.

Application au broyage des
peintures.

Paris - Les Reproductions
A. POIDEVIN-1950-in-4°, 85 p.

Th.Ing.Doc.-Paris 1950 N° 245

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Robert BATICLE

Ingénieur Chimiste I. C. P.

- 1^{re} THÈSE : ÉTUDE DU MOUILLAGE DES SOLIDES PULVERULENTS PAR UNE MÉTHODE DE MESURE DYNAMIQUE
APPLICATION AU BROYAGE DES PEINTURES
- 2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 18 Juin 1948 devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL, *Président.*

WYART
CHAMPETIER } *Examineurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

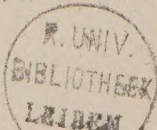
Doyen. M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM . . T Botanique.
 G. JULIA. T Analyse supérieure et
 Algèbre supérieure.
 C. MAUGUIN . . . T Minéralogie.
 A. DENJOY T Théorie des Fonctions, et
 Topologie.
 L. LUTAUD. . . . T Géographie physique et
 géologie dynamique.
 E. DARMOIS . . . T Enseignement de Physique.
 Robert LÉVY. . . T Physiologie comparée . .
 Henri VILLAT . . T Mécanique des fluides et
 applications.
 Ch. JACOB T Géologie.
 P. PASCAL T Chimie générale.
 M. FRÉCHET . . . T Calcul des probabilités et
 Physique mathématique.
 M^{me} RAMART-LUCAS T Chimie organique
 FOCH. T Mécanique physique et
 expérimentale.
 PAUTHENIER . . . T Electrotechnique générale.
 De BROGLIE . . . T Théories physiques.
 JOB. T Chimie générale
 PRENANT. T Anatomie et Histologie
 comparées.
 VILLEY. T Mécanique appliquée. . . .
 COMBES T Physiologie végétale.
 GARNIER T Géométrie supérieure.
 PÉRÈS T Mécanique rationnelle.
 HACKSPILL. . . . T Chimie minérale.
 LAUGIER T Physiologie générale . . .
 TOUSSAINT. . . . T Technique Aéronautique.
 M. CURIE. T Physique (P. C. B.).
 G. RIBAUD. . . . T Hautes températures.
 CHAZY. T Mécanique analytique et
 Mécanique céleste.
 H. GAULT. T Chimie appliquée
 CROZE T Physique théorique et phy-
 sique céleste.
 DUPONT T Théories chimiques.
 VALIRON. T Calcul différentiel et Calcul
 intégral.
 BARRABÉ. T Géologie structurale et géo-
 logie appliquée.
 VAVON. T Analyse et mesures chi-
 miques.
 G. DARMOIS . . . T Mathématiques générales.
 Jacques BOURCART Géographie physique et
 Géologie dynamique.
 AUBEL. T Chimie biologique.
 M^{me} JOLIO-CURIE T Physique générale et Ra-
 dioactivité.
 PLANTEFOL. . . . T Botanique.
 CABANNES T Recherches physiques.
 GRASSÉ. T Évolution des êtres
 organisés.

PRÉVOST Chimie organique.
 BOULIGAND. . . . T Application de l'analyse à
 la Géométrie
 CHAUDRON T Chimie.
 WYART. Minéralogie.
 TEISSIER T Zoologie.
 MANGENOT. . . . T Biologie végétale.
 P. AUGER T Physique quantique et
 relativité.
 MONNIER. Physiologie générale.
 PIVETEAU Géologie
 ROCARD T Physique.
 H. CARTAN. Calcul différentiel.
 SCHAEFFER. . . . T Physiologie des fonctions.
 LAFITTE. Chimie (P. C. B.).
 FAVARD Calcul des probabilités et
 Physique-Mathématique.
 COULOMB. T Physique du globe. . . .
 M^{me} Cousin. Biologie animale (P.C.B.).
 CHRÉTIEN Chimie (P. C. B.).
 DRACH. Zoologie.
 KASTLER. Physique.
 CHATELET T Arithmétique et théorie
 des nombres.
 EPHRUSSI T Génétique.
 WURMSER T Biologie physico-chimique.
 BAUER. T Chimie - Physique.
 RIVIERE Géologie (P.C.B.)
 GAUTHERET Biologie Végétale (P.C.B.)
 LUCAS Physique
 MAX MORAND . . . Physique
 ARNULF Optique appliquée.
 A. THOMAS. Evolution des êtres organisés.
 SOLEILLET Physique
 FORTIER. Mécanique expérimentale
 des fluides.
 DANJON T Astronomie.
 FROMAGEOT. . . . Chimie Biologique
 LAPORTE Physique générale et Radio-
 activité.
 JANET Mathématiques générales.
 PETIT T Biologie maritime.
 QUBNEY T Météorologie et dynamique
 atmosphérique.
 GALLIEN Biologie animale (P.C.B.).
 EICHORN Biologie végétale (P.C.B.).
 DE CUGNAC. Biologie végétale (P.C.B.).
 LAVAL. Physique (P.C.B.).
 M^{me} CAUCHOIS . . . Chimie-Physique.
 THELLIER Physique du Globe.
 AUDUBERT Electrochimie.
 L'HÉRITIER. Génétique.

Secrétaire CH. MONIER



A Mon Maître,
M. le Professeur G. CHAMPETIER,

en hommage de respect
et d'admiration.

A Ma Mère,

en témoignage de
mon affectueuse reconnaissance.

A Ma Femme,

en souvenir des sacrifices
et des joies de ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de chimie Macromoléculaire du C.N.R.S. à Bellevue, Section des Peintures et Vernis, dirigé par M.le Professeur G. CHAMPETIER.

C'est à lui tout d'abord que va toute ma gratitude pour les précieux conseils et la profonde compréhension qu'il m'a apportés dans ce travail.

Ses qualités d'homme et de savant en ont fait le Maître parfait.

Je remercie tous mes amis du Laboratoire pour l'aide que leur sympathie m'a donnée et en particulier M. PERSOZ, dont les conseils ont guidé mes débuts dans la recherche.

Je remercie également pour sa participation financière la Compagnie des Vernis Valentine et son Directeur Technique, M. BERTAUT, qui est à l'origine de ces travaux.

BIBLIOGRAPHIE

A) HISTORIQUE.

Le mouillage d'un solide par un liquide, c'est-à-dire l'ensemble des interactions physiques de ces deux phases lorsqu'elles viennent au contact, a été étudié depuis assez peu de temps semble-t-il.

Les phénomènes superficiels paraissent avoir échappé aux Anciens et jusqu'au XVII^{ème} siècle personne ne les signale, pas même PASCAL.

Il est possible cependant que des " physiciens " hindous, et en particulier PRASASTAPADA trois ou quatre siècles avant notre ère, aient soupçonné l'existence de l'ascension capillaire dans les végétaux et les corps poreux. Mais les premiers travaux connus sont ceux d'un médecin de Pise du nom de BORELLI qui décrit en 1638 l'ascension des liquides dans les tubes de faible section.

C'est NEWTON qui attribua les phénomènes capillaires à l'attraction moléculaire. Enfin, JURIN, en 1718, puis LAPLACE et YOUNG en découvrirent les lois.

La première mesure de tension superficielle par arrachement d'un disque semble due à Van MUSSCHENBROEK (1691-1761). En 1805, YOUNG (72) (73) exprima l'équilibre des forces au point de contact de trois interfaces par l'équation suivante :

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos \theta$$

σ_s tension superficielle du solide
 σ_{sl} tension interfaciale solide/liquide
 σ_l tension superficielle du liquide
 θ angle de raccordement

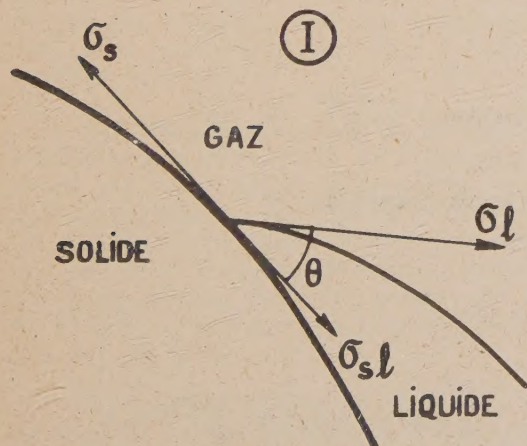
Cette expression a été reprise en 1869 par DUPRE (39).

Entre temps, GAY LUSSAC vérifiait expérimentalement et donnait l'expression mathématique des lois de JURIN.

Puis en 1822, POUILLET (62) s'aperçut que l'immersion d'une poudre non soluble dans un liquide provoquait un dégagement de chaleur.

En 1890, RAYLEIGH (65) parle de couches mono et multimoléculaires à la surface des particules mouillées, théorie confirmée plus tard par LANGMUIR.

Enfin, le terme tension d'adhérence (Haftspannung) fait son apparition en 1900 dans les écrits de FREUNDLICH (42) . Par la suite, les questions relatives aux actions superficielles font l'objet d'un nombre de travaux relativement faible jusqu'en 1918,



date à laquelle naît aux Etats-Unis l'école de HARKINS dont les travaux, orientés surtout vers les questions de chaleur et d'énergie de mouillage, forment un bel ensemble.

L'étude de la tension d'adhérence par l'école de BARTELL effectuée à partir de 1927 apporte un nouveau groupe de travaux très complet.

En ce qui concerne les relations entre le mouillage et l'absorption, une série d'études a été effectuée à partir de 1930 par une école germano-russe sous la direction de REHBINDER.

Aujourd'hui, la physico-chimie des surfaces a fait l'objet d'importants traités : on pourrait citer parmi les plus récents ceux d'ADAM (1) et de RIDEAL (68).

B) MOUILLAGE D'UN SOLIDE HOMOGÈNE PAR UN LIQUIDE.

1°) Equations énergétiques.

La surface libre d'un liquide, c'est-à-dire l'interface liquide/air, est le siège de forces dites superficielles dont l'intensité s'exprime par la tension superficielle du liquide, constante facilement mesurable si on la confond avec la tension à l'interface liquide/vapeur du liquide grandeur possédant une signification thermodynamique.

On peut définir de même la tension superficielle d'un solide σ_s bien qu'aucune mesure satisfaisante n'ait pu en être donnée, ainsi que les tensions interfaciales liquide/liquide et solide/liquide.

L'application des méthodes de GIBBS à la thermodynamique des surfaces a donné les résultats suivants, résumés par BARTELL et FU (7).

Soit α la surface d'un liquide,

Tout accroissement de surface $d\alpha$ est accompagné d'une augmentation d'énergie libre

$$dF = \sigma d\alpha \quad \text{ou} \quad \sigma = \frac{\partial F}{\partial \alpha}$$

$$\text{D'où} \quad \frac{d\sigma}{dT} = \frac{d\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)}{dT} = \frac{d\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)}{d\alpha}$$

$$-\frac{\partial F}{\partial T} \text{ représente l'entropie } S \text{ du système} \quad -\frac{\partial \sigma}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \alpha}$$

Or, d'après la définition de la chaleur latente de transformation H

$$S = \frac{F - H}{T}$$

$$\text{D'où} \quad \frac{\partial \sigma}{\partial T} = \frac{\frac{\partial F}{\partial \alpha} - \frac{\partial H}{\partial \alpha}}{T} = \frac{1}{T} \left(\sigma - \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right) \quad \text{ET} \quad dH = \left(\sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) d\alpha$$

dH est la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter la surface de da à température et pression constantes.

Nous pourrions voir par la suite que les phénomènes de contact entre liquides et solides peuvent toujours se ramener à des apparitions ou à des disparitions d'interfaces, lesquelles sont accompagnées de phénomènes thermiques.

Considérons la surface d'un solide. Déposons un liquide sur cette surface et examinons la ligne de contact des trois phases solide, liquide et gaz. Si l'on considère une section perpendiculaire à cette ligne, on obtient la figure 1. L'équation de YOUNG DUPRE traduisant l'équilibre des forces en tout point de la ligne a été trouvée intuitivement et non démontrée. En réalité, la définition de l'angle de raccordement θ qui en résulte s'est révélée inexacte puisque l'expression

$$\frac{\sigma_s - \sigma_{sl}}{\sigma_l}$$

peut être supérieure à l'unité.

Etant donné que les énergies libres superficielles rapportées à 1 cm^2 sont exprimées par les mêmes nombres que les tensions superficielles, on peut exprimer comme ci-dessous l'énergie d'adhérence W d'un liquide sur un solide : c'est l'énergie nécessaire pour séparer l'interface solide/liquide en deux interfaces liquide/air et solide/air.

$$W = \sigma_s + \sigma_l - \sigma_{sl}$$

D'où en admettant l'équation de YOUNG

$$W = \sigma_l (1 + \cos \theta)$$

HARKINS (50) s'est attaché à démontrer dans une série de travaux que cette formule était inapplicable. Son opinion a été reprise par des spécialistes des questions d'absorption : BANGHAM ET RAZOUK (2). D'après eux, w ne représente pas l'énergie d'adhérence donnée par l'expérience, car elle supposerait que l'on a affaire à un liquide pur au contact d'un solide pur. Or, il y a toujours un film de la vapeur du liquide adsorbé à la surface du solide.

HARKINS est frappé de la différence d'ordre de grandeur existant entre le travail d'adhérence ainsi défini et l'énergie libre superficielle du solide. Ce travail d'adhérence serait en effet inférieur au dixième de l'énergie libre superficielle du solide. Une autre formule est donnée pour W (50) qui tient compte de la présence de la vapeur du liquide. Cependant, HARKINS lui-même avec son collaborateur CHENG (46) avait déclaré que les deux énergies étaient de nature très différente. En effet, une étude sur les interfaces de deux liquides prouve que lorsqu'on passe par exemple de l'octane à l'alcool octylique, l'énergie superficielle augmente de 2 % et l'énergie d'adhérence par rapport à l'eau de 65 %.

Et d'après BARTELL et AIMY (3), l'énergie d'adhérence aussi bien que la chaleur d'immersion du solide permettent d'aboutir par le calcul à une même valeur de l'énergie totale d'immersion, qui correspond à la particule nue.

2°) Notion d'étalement.

Ne pouvant considérer que le terme de tension d'adhérence tiré de l'équation de YOUNG

$$A = \sigma_1 \cos \theta$$

exprime correctement la réalité, HARKINS définit la pression d'étalement

$$\phi_{s1} = \sigma_s - \sigma_{s1}$$

sans admettre l'équation de YOUNG qui soulève de nombreuses difficultés, en particulier lorsque $\cos \theta > 1$ ou bien lorsque $\theta = 0$, la tension d'adhérence dans ce dernier cas n'étant pas représentée par σ_1

3° Angle de raccordement.

Cet angle, dont la définition théorique est si précaire, est en même temps difficile à mesurer. Il est, en effet, variable suivant le mode opératoire.

Si l'on opère en faisant progresser le liquide à la surface du solide, par exemple en gonflant une goutte de liquide, on obtient l'angle avançant. Si, au contraire, le liquide se retire, on obtient l'angle reculant. Enfin, il s'établit au bout d'un certain temps d'immobilité un état d'équilibre auquel correspond l'angle d'équilibre.

D'après PEASE (60), l'angle d'équilibre correspond à la ligne sur laquelle le travail d'adhérence moyen est le plus faible possible, l'angle reculant est en relation directe avec la ligne sur laquelle le travail d'adhérence moyen est le plus grand possible, et l'angle avançant dépend de l'importance de la différence entre travail d'adhérence et travail de cohésion. D'autre part, ce dernier angle serait, d'après BARTELL et WOOLEY (19), intimement lié à l'histoire de la surface solide.

Il est donc nécessaire de s'entendre sur le terme angle de raccordement lorsqu'on donne des résultats numériques. La précision est toujours faible et de graves erreurs proviennent du fait que la surface du solide n'est jamais parfaitement propre.

La présence d'un film de vapeur du liquide à la surface du solide peut également fausser les mesures et a permis à LIVINGSTON (54), d'affirmer que l'angle de raccordement devait être nul dans la plupart des cas.

Diamétralement opposée est la conclusion de GANS (44). Partant d'autres bases, il déclare que l'égalité

$$\sigma_1 = \sigma_s - \sigma_{s1}$$

correspondant à $\theta = 0$ ne peut être que fortuite et par conséquent θ serait très rarement nul.

C) MOUILLAGE D'UNE POUDRE.

1°) Appréciation qualitative.

Les méthodes d'appréciation du mouillage applicables dans le cas d'un solide homogène sont rassemblées dans une étude de DEVAUX (33). Mais elles ne sont pas applicables aux solides finement divisés. DEVAUX propose d'employer des méthodes analogues dans les deux cas, en remplaçant la surface solide homogène par une surface de poudre comprimée; mais les résultats sont mauvais.

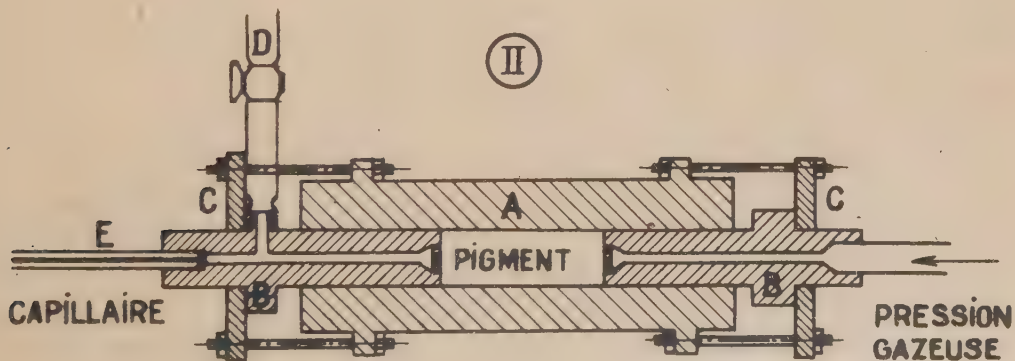
L'une consiste à tasser de la poudre dans un godet et à déposer une goutte à la surface, puis à mesurer le temps d'absorption. Cette méthode a été perfectionnée par : FREUNDLICH, ENSLIN et LINDAU (43), puis par SAUER et GUSSMANN (69), en faisant pénétrer le liquide par le bas d'un creuset de verre fritté plein de poudre et en mesurant sa progression en fonction du temps. La même méthode a été utilisée avec de la poudre comprimée. Cette idée de comprimer le pigment a donné naissance à l'étude du déplacement d'un liquide par un autre dans les pores d'un gâteau de pigment, origine des travaux de BARTELL. Un petit appareil de verre construit par NUTTING (59) permet de classer les liquides suivant leur aptitude à mouiller un solide donné.

2° Travaux de BARTELL.

La méthode de BARTELL consiste à comprimer la poudre pour former un gâteau dont les interstices se comportent comme des pores capillaires. Les lois de la capillarité font intervenir la tension superficielle du liquide et l'angle de raccordement liquide/solide.

On mesure la pression statique exercée par le liquide tendant à progresser dans les capillaires, en lui faisant chasser soit l'air, soit un liquide de référence. Il s'agit dans ce second cas de la pression de déplacement.

Le pigment est tassé dans l'appareil de mesure lui-même, constitué d'un cylindre de laiton ou d'acier inoxydable. L'appareil décrit par BARTELL et OSTERHOF (11) se composait d'un cylindre A ouvert aux deux extrémités dans lequel coulisssaient deux pistons creux B obturés par des grilles et maintenus en place par des plaques C serrées sur tiges filetées. L'un des pistons portait un tube latéral d'admission du liquide D. D'un côté, s'exerçait la pression gazeuse à opposer au déplacement du liquide, de l'autre, sortait un capillaire E servant à contrôler l'équilibre des pressions.



La méthode de mesure a subi un certain nombre de mises au point (BELL, CUTTER et PRICE (21), DEWITT (71), BARTELL et BENNER (5) et a permis ensuite de déterminer des tensions d'adhérence pour un solide donné en connaissant celle de l'eau et la tension interfaciale du liquide avec l'eau (BARTELL L.S. et BARTELL F.E. (4))

La difficulté théorique de la méthode réside dans le calcul du rayon fictif des pores : celui-ci se détermine à l'aide d'un liquide dont l'angle de raccordement avec le solide est nul (BARTELL et OSTERHOF (13)). Cette valeur du rayon sert ensuite de base aux calculs de tension d'adhérence. Il est difficile d'affirmer cependant qu'un liquide possède un angle de raccordement nul avec le solide. D'autre part, alors que la tension d'adhérence devrait être indépendante du tassement des particules, MAC MILLEN (55) déclare que la mouillabilité dépend de la compression du pigment et BARTELL et SMITH (16) trouvent expérimentalement que des résultats comparables ne peuvent être obtenus que pour des rayons des pores supérieurs à 2.10^{-6} cm.

Toutefois, en prenant beaucoup de précautions, on peut espérer avoir une mesure la tension d'adhérence dont la précision atteint le millième d'après les auteurs.

Les travaux de BARTELL ont fourni les valeurs de la tension d'adhérence d'un certain nombre de liquides : carbon-black, silice, oxyde de zinc, etc..., et une étude des propriétés superficielles des poudres que nous citerons plus loin.

3°) Travaux de HARKINS.

Il est possible de mesurer la chaleur d'immersion d'une poudre dans un liquide à l'aide d'un calorimètre de haute sensibilité. La mise au point d'un tel appareil exige un long travail. Mais avec des couples suffisamment sensibles, on peut arriver à mesurer des différences de température de $3.10^{-5}C$ d'après BOYD et HARKINS (23). Le détail des techniques particulières a été résumé par KISSELEW (53) . En plus d'une étude théorique très poussée qu'il est difficile de résumer en quelques lignes, l'école de HARKINS a étudié de près les phénomènes procédant à la fois du mouillage, de l'absorption et de la dissolution. En particulier l'étude de la dissolution de poudres cristallines montre que la chaleur de dissolution mesurée croît lorsque la dimension des particules décroît (BOYD et HARKINS (24)). Dans l'eau, une partie de la chaleur de mouillage serait due, d'après DUMANSKY et TCHAPEK (37), à l'hydratation des ions adsorbés à la surface des particules. D'autre part, BARTELL et FU (6) démontrent l'importance de l'absorption en étudiant au calorimètre des mélanges de liquides. La précision de la méthode ne peut guère dépasser 3 % et certaines causes d'erreurs graves sont difficiles à éviter.

Les autres méthodes de mesure utilisent les propriétés de la dispersion obtenue et ne sont pas à proprement parler des mesures de mouillage. Certaines cependant peuvent servir comme méthodes de contrôle rapide du mouillage.

D) ETUDE DE LA PARTICULE.

1°) Dimensions.

Les poudres employées pour réaliser des dispersions sont en général composées de petits cristaux. Le plus souvent les particules sont réunies en agglomérats qui se comportent comme des particules simples au point de vue rhéologique (GREEN (45)). Le mouillage sépare en principe ces agglomérats, mais il est probable que les plus résistants subsistent et que leur destruction exige une grande dépense d'énergie. Les dimensions des particules (ou des agglomérats) interviennent dans la chaleur de mouillage puisque celle-ci est proportionnelle à l'aire des particules (ILLIN et KISSELEW (51)). Cependant, elles n'agissent pas à un degré suffisant avec les poudres courantes dont les agglomérats

mesurent de 8 à 20 μ , pour donner des écarts supérieurs aux erreurs expérimentales : (MACY (57)).

Dans les calculs relatifs à la méthode de BARTELL, on élimine le rayon des pores qui devait intervenir dans le mouillage. Le volume relatif des pores est une quantité qu'on détermine couramment (porosité) et la mouillabilité du pigment en dépend très certainement (DUNN, KUSHNER et BAIER (38)).

2°) Nature de la particule.

L'étude d'un certain nombre de propriétés permet de classer les poudres en deux groupes, suivant qu'elles sont plus facilement mouillables par l'eau ou par les liquides organiques. Les différences entre les composés hydrophiles et organophiles sont rassemblées dans une étude de BARTELL et MURRAY (16) . Il est d'ailleurs possible de modifier les propriétés superficielles notamment par action thermique et de créer ainsi dans le cas de la stibnite Sb_2S_3 une gamme de produits complète (BARTELL et WAITON (18)).

BARTELL et HERSHBERGER (9) attribuent ces différences de mouillabilité à la polarité des molécules du solide et ils constatent que dans le cas de liquides faisant avec le solide un angle de raccordement nul, la mouillabilité augmente linéairement avec la tension interfaciale des liquides par rapport à l'eau.

BOYD et HARKINS (24) ont essayé de préciser encore ces notions : les poudres dont la molécule constitutive contient de l'oxygène peuvent être considérées comme polaires . Le rapport de leur chaleur d'immersion dans un liquide non polaire à leur chaleur d'immersion dans l'eau est à peu près constant (0,25 à 0,32). Avec les molécules non oxygénées, le même rapport a une valeur beaucoup plus élevée.

3°) Couches absorbées.

L'absorption intervient de deux manières dans le processus de mouillage. Les propriétés superficielles de la poudre sont modifiées lorsque des molécules y sont absorbées, en particulier si le solide a été au contact de vapeurs d'eau ou de solvant. D'autre part, les particules lorsqu'elles sont plongées dans un liquide s'entourent d'une couche de molécules orientées, retenues par des forces analogues aux forces d'absorption.

La présence de couches absorbées est fréquente, celle de molécules d'eau en particulier. EWING et BAUER (40) citent des travaux où la pression d'adhérence est évaluée à plusieurs milliers d'atmosphères. Au cas où il existe plusieurs couches successives, la pression de chaque couche diminue de la première à la dernière. Ainsi, pour l'absorption de l'eau par l'oxyde de titane, l'énergie d'adsorption est de 6550 calories par mole pour la première couche et 30 cal/mole pour la sixième, d'après HARKINS et JURA (49).

FOWKES et HARKINS (41) sont parvenus à déterminer une équation d'état des couches absorbées. Les diagrammes de pression superficielle en fonction de l'aire occupée par une molécule sont semblables à ceux donnés par des films gazeux.

Il semble que pour les molécules de grande dimension, les couches d'absorption soient monomoléculaires et multimoléculaires dans le cas de petites molécules.

BRUNAUER, EMMETT et TELLER (26) ont supposé que la forme en S de leurs isothermes d'absorption pour les gaz était due au fait qu'à partir d'une certaine pression les couches superposées s'orientent par polarisation.

On a pensé améliorer pratiquement le mouillage en modifiant les propriétés superficielles de la poudre, soit par action thermique, soit en lui faisant subir un prétraitement par un composé chimique fortement polaire : ce principe commence à être mis en

pratique dans l'industrie des peintures. (CAMPBELL (28)).

E) PROPRIETES DES SUSPENSIONS.

1°) Propriétés rhéologiques.

Le mouillage d'une poudre par un liquide a le plus souvent pour but, dans l'industrie, d'effectuer une bonne dispersion. Lorsque le solide n'est pas facilement mouillable par le liquide, on a recours à la formation d'un film intermédiaire constitué par un composé appelé agent mouillant ou agent dispersant. On a pu constater que la présence d'un tel agent concordait assez souvent avec l'apparition de viscosités anormales de la dispersion, ainsi que de phénomènes de rigidité et de thixotropie.

Un tel système n'est pas newtonien et par conséquent l'écoulement à travers un tube cylindrique n'obéit pas à la loi de POISEUILLE

V débit du liquide

P pression exercée

R rayon du tube

l longueur du tube.

$$\eta = \frac{\pi P R^4}{8 l V}$$

On peut donner à cette loi la forme :

$$\eta = \frac{\pi P R^4}{8 l V^q}$$

Lorsque la rigidité se manifeste, elle intervient au numérateur de la fraction :

$$\text{il faut remplacer } P \text{ par } p - f e^{-\frac{P-R}{2l}}, f$$

étant la rigidité statique (DE WAELE (70)).

Il y a rigidité lorsqu'il existe une charge de rupture avant que l'écoulement ne se produise. Si, de plus, cette charge de rupture augmente en fonction du temps de repos du système, il y a thixotropie. D'autre part, dans ce dernier cas, la viscosité diminue quand la vitesse augmente, et en même temps possède des valeurs différentes suivant le temps de repos entre les mesures (MAC MILLEN (56)).

Il a été reconnu par diverses expériences que l'hypothèse la plus probable était la formation d'une structure à analogie cristalline par orientation des molécules du milieu dispersant.

On a cherché à établir une relation entre le mouillage et la thixotropie. Pour certains (PRYCE et JONES (64)) (BOWLES (25)), la structure thixotropique est due à un mouillage incomplet et dès que le mouillage des grains est total, la structure disparaît. Cependant, après de nombreux essais, BARTELL et HERSHBERGER (10) ont dû reconnaître qu'il "était impossible de déterminer avec certitude les relations entre les caractéristiques plastiques d'un système et le degré de mouillage".

2°) Propriétés électriques.

L'origine des forces qui existent au sein de la dispersion est assez controversée. Il est possible qu'elles soient de nature électrostatique. Une étude précise a été effectuée par REISING (67) avec un appareil d'électrophorèse. La charge des particules dépend du milieu dispersant. Dans le même milieu, des particules de nature différente prennent une charge de même signe. Ces charges paraissent très faibles par rapport à la masse de la particule. La floculation ou la dispersion dépend certainement des charges portées par les pigments et par les micelles s'il en existe, et d'autre part, de la constante diélectrique du liquide, dont l'élévation provoquerait la stabilité de la dispersion, d'après REHBINDER, LAGUTKINA et WENSTROM (66) .

Une explication analogue a été donnée pour la thixotropie (25) (70). L'existence des forces de Van der WAALS et la zone dans laquelle s'exerce leur influence ne suffisent pas à expliquer tous les cas de thixotropie. Les charges électrostatiques des particules qui orientent les molécules polaires des dispersants s'ajoutent à ces forces. Ceci est confirmé par le fait qu'une addition d'électrolyte, suivant qu'elle augmente ou qu'elle neutralise les charges des particules, peut accélérer la formation d'une structure ou la détruire (Von BUZACH (27)).

3°) Tests de mouillage.

Bien des méthodes ont été proposées pour donner une mesure du mouillage d'après les propriétés de la dispersion obtenue (DANIEL (31)).

La méthode microscopique est la plus simple : il suffit de regarder si les agglomérats ont été détruits par le mouillage, et si l'on peut, de mesurer la dimension des particules.

La méthode de sédimentation consiste à mesurer le temps de sédimentation de la dispersion et le volume du dépôt. Les résultats ne peuvent être que qualitatifs, puisqu'on ne tient pas compte des densités du liquide et du solide, ni de la viscosité. La relation entre la sédimentation et le mouillage n'est pas certaine, d'après HARKINS et GANS (48). Un test couramment employé dans l'industrie des peintures est la " prise d'huile " (9), qui consiste à former une pâte de pigment en ajoutant de l'huile de lin goutte à goutte jusqu'à obtention d'une consistance déterminée; on mesure la quantité d'huile employée. C'est une mesure très imprécise, qui fait intervenir les propriétés plastiques, la surface des grains et l'appréciation personnelle de l'opérateur. Pourtant, les expériences de BARTELL et GREAGER (8) ont montré que la prise d'huile donnait en gros des résultats proportionnels à la tension d'adhérence.

4°) Agents mouillants et dispersants.

Pour améliorer le mouillage d'un solide par un liquide, on introduit généralement un composé polaire servant à assurer la liaison entre la surface solide et le liquide par formation d'une couche de molécules absorbées. L'utilisation judicieuse de ces agents mouillants permet de réaliser des économies dans les industries qui les utilisent et d'améliorer la qualité des produits obtenus (CARVER (29)). Dans l'industrie des peintures en particulier, l'introduction d'agents mouillants rend plus rapide la destruction des agglomérats lors du broyage et plus stable la dispersion.

La structure chimique des agents mouillants a été étudiée afin de trouver une relation avec leurs propriétés tensioactives (DUBRISAY (35)). Généralement, les molécules des agents mouillants sont à structure en longues chaînes et CARYL (30) a vérifié que le pouvoir mouillant augmentait jusqu'à 16 atomes de carbone pour les esters sulfosucciniques. La ramification des chaînes produit également une légère augmentation du pouvoir mouillant. Cependant, il est encore impossible de choisir a priori l'agent mouillant qui permettra le meilleur mouillage dans un système solide-liquide donné.

PHÉNOMÈNE DE MOUILLAGE

A) MOUILLAGE ET DISPERSION.

Le phénomène de mouillage d'un solide par un liquide est très complexe, aussi est-il nécessaire, avant toute étude expérimentale, de préciser certaines définitions.

On entend souvent par mouillage aussi bien la mise en contact d'une surface solide avec une surface liquide et la facilité avec laquelle ce contact s'établit, que la propriété des particules de rester éloignées les unes des autres dans une suspension. Or, on peut constater dans la pratique que de bons agents mouillants ne sont pas toujours de bons dispersants.

Nous appellerons mouillage d'un solide par un liquide la substitution d'une interface solide-liquide à une interface solide-air.

Il existe trois modes de mouillage caractérisés chacun par les variations d'énergie libre superficielle qui les accompagnent (classification due à BARTELL et OSTERHOF (14).

a) Mouillage par adhérence.

Les deux surfaces sont amenées l'une sur l'autre parallèlement : une surface solide et une surface liquide disparaissent, une interface solide-liquide apparaît.

b) Mouillage par étalement.

Le liquide progresse sur la surface plane d'un solide : une surface solide disparaît, une surface liquide et une interface solide-liquide apparaissent.

c) Mouillage par immersion.

On oblige le solide à pénétrer complètement dans le liquide : une surface solide disparaît, une interface solide-liquide apparaît.

C'est ce dernier cas que nous étudierons bien que le phénomène à son début soit assez difficile à séparer du précédent. Ce qui nous intéresse, c'est la création de l'interface solide-liquide.

La définition de la dispersion d'un solide dans un liquide est plus délicate: c'est l'action de séparer les particules solides au sein d'une suspension dans un liquide. On dit couramment, par exemple, qu'un pigment a été bien ou mal mouillé suivant la stabilité de la suspension. Il serait plus correct de dire : bien ou mal dispersé.

B) CHALEUR DE MOUILLAGE & TENSION D'ADHÉRENCE.

L'aspect énergétique du phénomène de mouillage a fait l'objet d'une étude approfondie. Lorsque la surface d'un solide entre en contact avec celle d'un liquide, on peut traduire le phénomène par une équation contenant les énergies libres superficielles des interfaces.

Supposons que l'énergie libre interfaciale puisse être partagée en une énergie libre σ'_1 restant dans l'élément liquide de l'interface et une énergie libre σ'_s restant dans l'élément solide de cette même interface, on peut écrire :

$$\sigma'_1 + \sigma'_s = \sigma_{s1}$$

(1)

(Nous pouvons employer le symbole σ utilisé plus loin pour désigner la tension superficielle, puisque l'énergie par unité de surface s'exprime par le même nombre que la tension superficielle).

La mouillabilité du pigment est définie par la diminution d'énergie libre de la surface solide.

C'est donc, dans le cas du mouillage par immersion

$$\sigma_s - \sigma'_s$$

Le pouvoir mouillant, qui est une propriété du liquide, est la variation d'énergie libre de la totalité du système liquide.

Il est égal à $-\sigma'_1$

Dans le cas du mouillage par immersion, le travail de mouillage total est la somme de ces deux quantités.

$$\sigma_s - \sigma'_s - \sigma'_1 = \sigma_s - \sigma_{s1} = K \sigma_1$$

(2)

C'est ce travail de mouillage total produit par l'unité d'aire de poudre qu'on appelle la tension d'adhérence :

$$A_{s1} = K \sigma_1$$

Si maintenant nous faisons intervenir les phénomènes thermiques, nous pouvons décomposer chacune des énergies superficielles suivant une équation du type GIBBS HELMHOLTZ

$$E = \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

(3)

La chaleur d'immersion sera représentée suivant les principes de la thermodynamique par :

$$Q = a (E_s - E_{s1})$$

(4)

a étant l'aire totale immergée

E_s l'énergie superficielle du solide

E_{s1} l'énergie interfaciale solide/liquide

En remplaçant l'énergie superficielle par sa valeur tirée de (3)

$$q = a [\sigma_s - \sigma_{s1} - T \left(\frac{\partial \sigma_s}{\partial T} - \frac{\partial \sigma_{s1}}{\partial T} \right)] \quad q = \left[a (A - T \frac{\partial A}{\partial T}) \right]$$

La chaleur d'immersion est donc une constante physique bien définie et une grandeur thermodynamique. Elle est mesurable dans un calorimètre de haute sensibilité. La mise au point d'un tel appareil est un travail de longue durée et les résultats que nous utiliserons sont empruntés à des auteurs étrangers.

Comme nous l'avons vu précédemment, la tension d'adhérence représente le travail de mouillage par unité d'aire du solide. Comme la chaleur de mouillage, elle a donc une réalité physique, mais elle n'est pas mesurable directement.

En effet, $A = \sigma_s - \sigma_{s1} = K \sigma_1$ d'après l'équation de YOUNG.

Si la quantité $\frac{\sigma_s - \sigma_{s1}}{\sigma_1} = K$ est plus petite que 1, on peut écrire :

$$K = \cos \theta$$

où θ représente l'angle de raccordement. La mesure en est simple si le solide présente une surface plane unie. Mais la méthode de BARTELL est la seule applicable aux poudres. Lorsque nous faisons pénétrer un liquide dans les pores d'un bloc de poudre comprimée, le travail de mouillage du solide par le liquide se traduit par un mouvement du liquide.

La pression exercée par le liquide est appelée pression de déplacement

$$P = \frac{2 \sigma_1 \cos \theta}{r}$$

d'après la loi de JURIN.

Si $\cos \theta$ n'a pas de sens, c'est-à-dire si $K > 1$, il faut déterminer la tension d'adhérence par comparaison avec un autre liquide. Quand les deux liquides sont en contact dans les capillaires, le liquide 1 déplace le liquide 2.

L'équation de YOUNG pour les deux liquides s'écrit :

$$\sigma_s - \sigma_{s1} = \sigma_1 \cos \theta_{s1} = A_{s1} \quad \sigma_s - \sigma_{s2} = \sigma_2 \cos \theta_{s2} = A_{s2} \quad (7) \quad (8)$$

Si au lieu d'avoir une interface liquide air nous avons une interface liquide 1 - liquide 2, l'équation de YOUNG donne :

$$\sigma_{s1} - \sigma_{s2} = \sigma_{12} \cos \theta_{s12} = A_{s1} - A_{s2} \quad (9)$$

Connaissant la pression de déplacement de 2 par 1, nous obtenons $\cos \theta_{s12}$. Nous pouvons donc déterminer A_{s2} à partir de A_{s1} si celui-ci est connu (20). La méthode de mesure des tensions d'adhérence a été contrôlée de diverses manières.

1°) Les résultats trouvés pour la tension d'adhérence sont en accord avec ceux trouvés pour les angles de raccordement par une autre méthode que celle de la cellule de BARTELL. On arrive, même pour les poudres, à déterminer les angles par une méthode photomicrographique. Les résultats concordent avec ceux donnés par la cellule (15).

2°) Nous venons de voir que la tension d'adhérence était égale en valeur numérique au changement total d'énergie libre superficielle et qu'une relation simple (6) s'établissait entre la tension d'adhérence et la chaleur de mouillage. La comparaison a été effectuée par BARTELL et AIMY (3) démontrant que la concordance est bonne entre les chaleurs de mouillage ainsi trouvées par le calcul et celles mesurées au calorimètre.

C) VITESSE DE MOUILLAGE. COEFFICIENT D'IMBIBITION.

1°) Les deux constantes physiques que nous venons d'examiner sont parfaitement définies et mesurables.

Le problème du mouillage est donc résolu en ce qui concerne :

a) la définition du degré de mouillage d'un solide : on peut représenter par un nombre la compatibilité d'un solide et d'un liquide; le solide est bien ou mal mouillé.

b) la définition de l'énergie d'adhérence : on peut représenter par un nombre l'énergie nécessaire pour séparer la surface solide de la surface liquide, ou, au contraire, l'énergie développée par le processus de mouillage; le solide est plus ou moins facile à mouiller.

2°) Mais ces constantes définies présentent cependant deux inconvénients :

a) les méthodes de mesure sont très délicates et demandent une longue habitude de la part de l'expérimentateur. Elles ne sont pas applicables dans la pratique courante des laboratoires, et encore moins dans l'industrie. Et même pour l'expérimentateur spécialisé, elles sont difficilement utilisables, car chaque mesure exige l'établissement d'un équilibre, soit l'équilibre thermique dans le calorimètre, soit l'équilibre des pressions dans la cellule de BARTELL, cet équilibre n'étant obtenu qu'au bout d'un temps extrêmement long. Il n'est pas toujours possible de faire une mesure par jour.

b) La mesure est, en définitive, une mesure d'énergie effectuée après qu'on a atteint un état d'équilibre. Mais il y aurait intérêt pratique à mesurer, non pas seulement l'énergie développée par le mouillage, mais encore la rapidité avec laquelle s'effectue celui-ci, ce qui reviendrait à introduire le facteur temps dans les équations.

A ce point de vue, il est bien certain que la viscosité du liquide doit intervenir dans la rapidité de mouillage; il est également facile de prévoir que la dimension des grains influence la rapidité du mouillage.

Le phénomène de mouillage étant essentiellement superficiel, il est certainement anormal de ne pas tenir compte de l'aire sur laquelle se produisent des phénomènes d'absorption. Dans la tension d'adhérence $\lambda = \kappa \sigma_1$ on néglige le rayon de courbure et la forme des particules.

Par contre, la chaleur de mouillage présente d'ailleurs cet avantage de tenir compte de la surface totale des grains.

3°) Définition du coefficient d'imbibition.

Supposons un capillaire rectiligne de rayon R . La loi de JURIN donne la pression d'un liquide de tension superficielle σ dans ce tube.

$$P = \frac{2\sigma \cos \theta}{R}$$

Le débit du liquide, dont la viscosité est η dans un tube de longueur l est donné par la loi de POISEUILLE

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi P R^4}{8 \eta l}$$

$$\text{D'où } \frac{S \, dl}{dt} = \frac{\pi R^3 \sigma \cos \theta}{4 \eta l} \quad S \text{ section du tube} \quad a \eta l \, dl = \sigma \cos \theta \, dt$$

A l'instant t , la colonne de liquide a atteint une longueur l . Pour connaître la loi du mouvement du liquide, il suffit d'intégrer entre zéro et l

$$\int_0^t dt = \frac{a \eta}{\sigma \cos \theta} \int_0^l l \, dl = \frac{a \eta}{2 \sigma \cos \theta} l^2 \quad \text{D'où } l^2 = \frac{2 \sigma \cos \theta}{a \eta} t = I_{s1} t \times \text{cte}$$

(10)

(11)

équation de WASHBURN généralisée dans laquelle nous appelons I_{s1} le coefficient d'imbibition de la poudre par le liquide, une fois éliminés les facteurs qui dépendent des dimensions de l'appareil.

En réalité, dans le cylindre de BARTELL, nous ne sommes pas en présence de tubes capillaires droits de rayon constant, mais d'une série de vides de formes très variables. Mais la loi de JURIN peut être applicable quelle que soit la forme des pores en les remplaçant fictivement par un tube unique de rayon mesurable à la cellule de BARTELL, comme on le fait pour la mesure de la tension d'adhérence.

Cependant, la loi de POISEUILLE n'est pas applicable dans la forme indiquée ci-dessus. Nous analyserons plus loin le phénomène dans le cas particulier de l'appareil de mesure employé.

Nous pouvons remarquer dès maintenant que le coefficient I_{s1} tient compte de la forme sous laquelle se présente le solide, de la tension superficielle et de la viscosité du liquide, ainsi que du raccordement d'une phase sur l'autre.

MÉTHODES DE MESURE

A) ESSAIS QUALITATIFS.

Avant d'adopter une méthode de mesure précise, il a paru intéressant de se rendre compte de la valeur de certains essais rapides.

1°) Absorption préférentielle.

De deux liquides non miscibles, il est facile de savoir lequel mouille le mieux la poudre utilisée. En les agitant dans un tube avec un peu de poudre, puis en laissant s'effectuer la séparation des deux liquides, on constate que le pigment reste dans celle des deux couches où il est le mieux mouillé. Ainsi le carbon-black se rassemble dans les liquides organiques. L'oxyde de zinc se rassemble dans la couche aqueuse. Cet essai a un champ d'application très limité, mais il est le plus rapide.

2°) Cellule de NUTTING (59).

Cet appareil est constitué d'un cylindre de verre terminé par deux rodages; ceux-ci portent des tubes terminés en capillaires munis d'un tube latéral à robinet pour l'introduction du liquide. On constate le déplacement de l'un des liquides par l'autre en observant le ménisque dans les capillaires.

Les essais effectués sur les oxydes métalliques montrent que ces poudres sont mieux mouillées par l'eau que par les solvants organiques. La méthode est intéressante pour les poudres précipitées dans un milieu donné et que l'on désire disperser dans un autre milieu, par simple déplacement superficiel.

3°) La mesure directe des angles de raccordement paraît séduisante.

Nous avons essayé d'employer la méthode de projection optique d'une goutte sur un écran en montant un microscope sans oculaire sur le trajet du rayon lumineux.

Le procédé est bon pour les solides possédant une surface plane, mais les comprimés de poudre, même si leur degré de tassement est élevé, absorbent immédiatement le liquide et il n'est pas possible de conserver une goutte à leur surface.

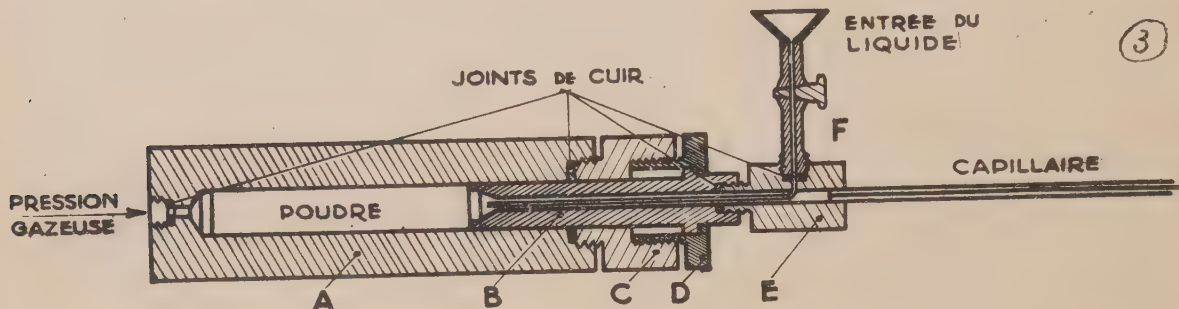
4°) La méthode de sédimentation utilise les propriétés d'une suspension dans un liquide pour apprécier le mouillage de la phase solide. Elle constitue un contrôle simple du pouvoir dispersant du liquide. Pour un bon dispersant, on obtient un temps de sédimentation long et un volume de dépôt faible. La concomitance de ces deux phénomènes est à peu près générale. Néanmoins, dans certains cas, comme celui du charbon animal, on obtient une vitesse de sédimentation plus faible dans la tétrachlorure de carbone que dans l'eau et un dépôt plus important dans le premier liquide. On s'aperçoit que le tétrachlorure de carbone peut déplacer l'eau de la surface du solide. Ce résultat nous conduit à penser que le volume du dépôt est un test moins correct que la vitesse de sédimentation, celle-ci pouvant être entravée par divers phénomènes comme la présence de bulles d'air accrochées aux particules, ainsi que le microscope nous le montre dans le cas présent.

B) MESURE DE LA TENSION D'ADHERENCE.

La méthode de BARTELL consiste à mesurer la pression de déplacement de l'air par un liquide ou de déplacement d'un liquide par un autre liquide à l'intérieur d'un bloc de poudre.

1°) Description de l'appareil de mesure.

La cellule utilisée est une modification proposée par DEWITT de l'appareil primitif de BARTELL. Elle est représentée par la figure ci-dessous.



Les deux pièces essentielles sont le cylindre A et le piston B. Ce piston est creux et le tube intérieur qu'il contient sert à l'arrivée du liquide. L'espace annulaire restant est en communication avec le tube capillaire de verre et contient également du liquide.

Le piston est maintenu en place par un écrou guide C qui serre des joints de cuir assurant l'étanchéité, tandis qu'un autre écrou D empêche les déplacements longitudinaux. La pièce vissée au bout du piston E porte le robinet d'entrée du liquide F et le tube capillaire où l'on observe l'équilibre du ménisque.

2°) Formation du bloc de poudre.

Le cylindre est bouché à une extrémité par une grille d'acier recouverte d'une rondelle de toile. La poudre est introduite par portions successives égales et d'un poids tel que le remplissage soit effectué en huit ou dix opérations. Pour l'oxyde de titane par exemple, on peut employer des portions de 3 grammes environ.

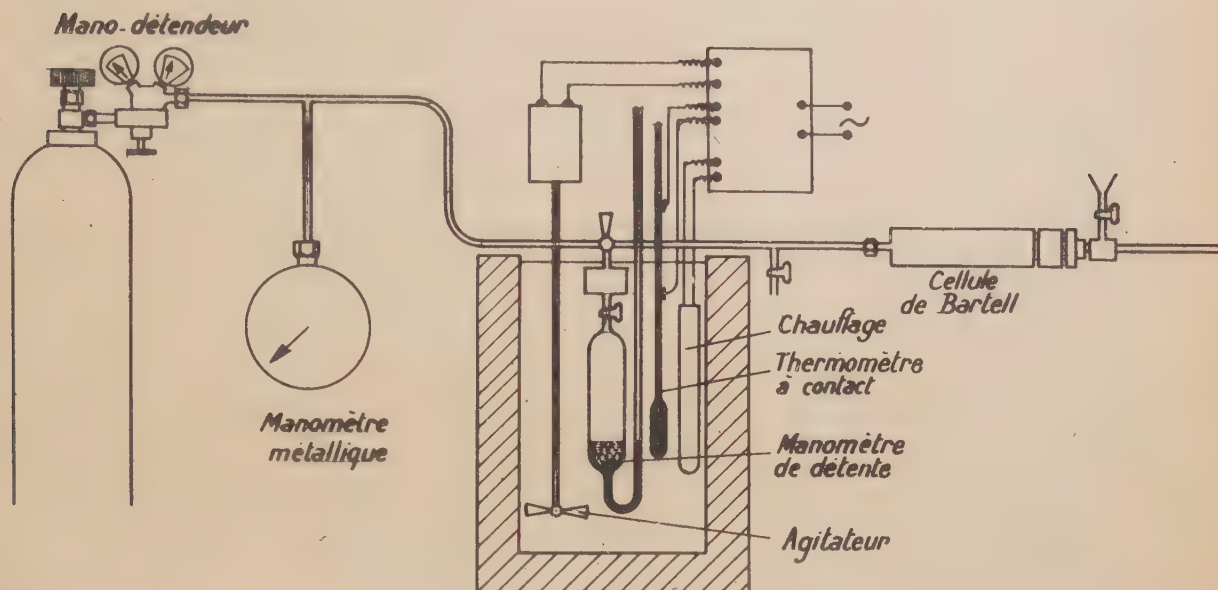
Après l'introduction de chaque portion de poudre, le piston de la cellule, muni à son extrémité d'une rondelle de tissu, est mis en place et l'on exerce une pression de 150 Kg/cm^2 . On recommence l'opération jusqu'au remplissage complet du cylindre. Le piston est ensuite bloqué sous la presse dans sa dernière position.

Une autre solution consiste à tasser de la poudre sèche dans la moitié du cylindre, puis à remplir la seconde moitié avec la poudre imbibée complètement au préalable du liquide à étudier.

3°) Mise en place de l'appareil.

Il est nécessaire que l'appareil soit correctement rempli de liquide : on évite la présence de bulles en branchant le tube capillaire sur une trompe à eau pour aspirer le liquide. Dans le cas où tout le cylindre est rempli de poudre sèche, on provoque la pénétration du liquide par une dépression exercée à l'extrémité opposée du tube par un

ajutage convenable. Dès que le liquide a pénétré de quelques millimètres dans la poudre, la mesure peut être effectuée.



4°) Etablissement de l'équilibre et mesure de la pression.

Quand l'appareil est en place, on ouvre la bouteille d'azote pour établir la contre-pression : un manomètre métallique donne la valeur approximative de la pression, mais la précision ainsi obtenue est insuffisante.

La pression est augmentée jusqu'à ce que le ménisque soit immobile dans le tube capillaire. Si la position d'équilibre est dépassée, il suffit d'ouvrir un robinet pour laisser échapper un peu de gaz et diminuer ensuite la pression dans le mano-détendeur de la bouteille d'azote. Quand l'immobilité du ménisque est réalisée, ce qui demande plusieurs heures de tâtonnements, il s'agit de mesurer la pression avec précision. J'ai mis au point un manomètre à détente qui permet cette mesure.

Cet appareil est constitué d'un petit réservoir de laiton de volume V fermé par deux robinets. Ce réservoir est en relation avec un autre réservoir de verre qui communique avec un tube de mesure gradué en millimètres. Ce réservoir contient du mercure qui laisse un volume libre V_0 .

Soit P la pression à mesurer, H la pression atmosphérique, $P-H$ sera la pression de déplacement.

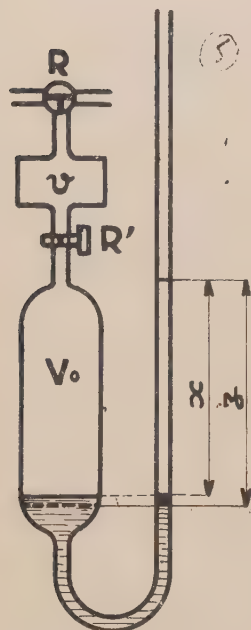
On enferme un volume de gaz à la pression P dans le réservoir de laiton. Après détente, la pression devient π et le volume

$$v = V_0 + xs$$

x étant la hauteur de mercure dans le tube gradué, mesurée à partir de la position d'équilibre du mercure.

L'équation de l'appareil est donc : $(v + v_0 + xs) \pi = H v_0 + P v$

La pression π est égale à la pression de la colonne de mercure



$$\pi = \mu g z + H$$

avec $z = x \left(1 + \frac{s}{S}\right)$

s section du tube de mercure

S section du réservoir

$$H v_0 + P v = \left(\mu g \frac{S + s}{S} x + H \right) (v_0 + v + xs)$$

$$P = \left(\mu g \frac{S + s}{S} x + H \right) \left(\frac{v_0}{v} + x \frac{s}{v} + 1 \right) - H \frac{v_0}{v}$$

$$P = \left(\mu g \frac{S + s}{S} \frac{s}{v} \right) x^2 + \left[\mu g \frac{S + s}{S} \left(\frac{v_0}{v} + 1 \right) + \frac{H s}{v} \right] x + H$$

d'où la pression de déplacement

$$P - H = ax^2 + bx$$

Pour déterminer les coefficients a et b, il faut connaître

$$v, v_0, s \text{ et } \frac{s}{S}$$

Les caractéristiques de notre appareil sont les suivantes :

Volume total V	263,23 cm ³
Volume de mercure v Hg	53,39 cm ³
Volume de la colonne au-dessus du mercure v'	45,02 cm ³
Volume petit réservoir v	27,47 cm ³
$V - v - v' - v_{Hg} = v_0 =$	137,35 cm ³

Les coefficients de l'équation de l'appareil varient peu avec la température.

Pour pouvoir appliquer la loi de MARIOTTE comme nous l'avons fait, la détente doit être isotherme, c'est pourquoi l'appareil est plongé dans un thermostat.

Les variations de la pression atmosphérique donnent lieu à une correction de pression ΔP , indiquée dans le tableau I pour le cas particulier où H = 780 mm de mercure.

TABLEAU I

l	x	P 760	Δ P 760
20	13,3	1323	6,4
25	18,3	1842	8,7
30	23,3	2372	11
35	28,3	2914	13,5
40	33,3	3468	16
42	35,3	3692	17
45	38,3	4032	18
47	40,3	4262	19
50	43,3	4609	21
52	45,3	4843	22
55	48,3	5196	23
57	50,3	5435	24
60	53,3	5796	25,5
62	55,3	6039	26,5
65	58,3	6408	28
67	60,3	6655	29
70	63,3	7030	30
72	65,3	7282	31
75	68,3	7654	33
77	70,3	7921	34
80	73,3	8310	35
82	75,3	8572	36
85	78,3	8967	37,5
87	80,3	9233	38,5
90	83,3	9636	40

Pour $H = 760$, l'équation qui donne P est :

$$P = 0,231 x^2 + 96,75$$

La variation de P en g/cm^2 en fonction de la hauteur l lue sur le tube du manomètre est représentée par la courbe 1

Le tableau I donne la pression en fonction de l en appliquant l'équation, x étant la hauteur de la colonne de mercure à partir de sa position d'équilibre.

4°) Critique de la mesure.

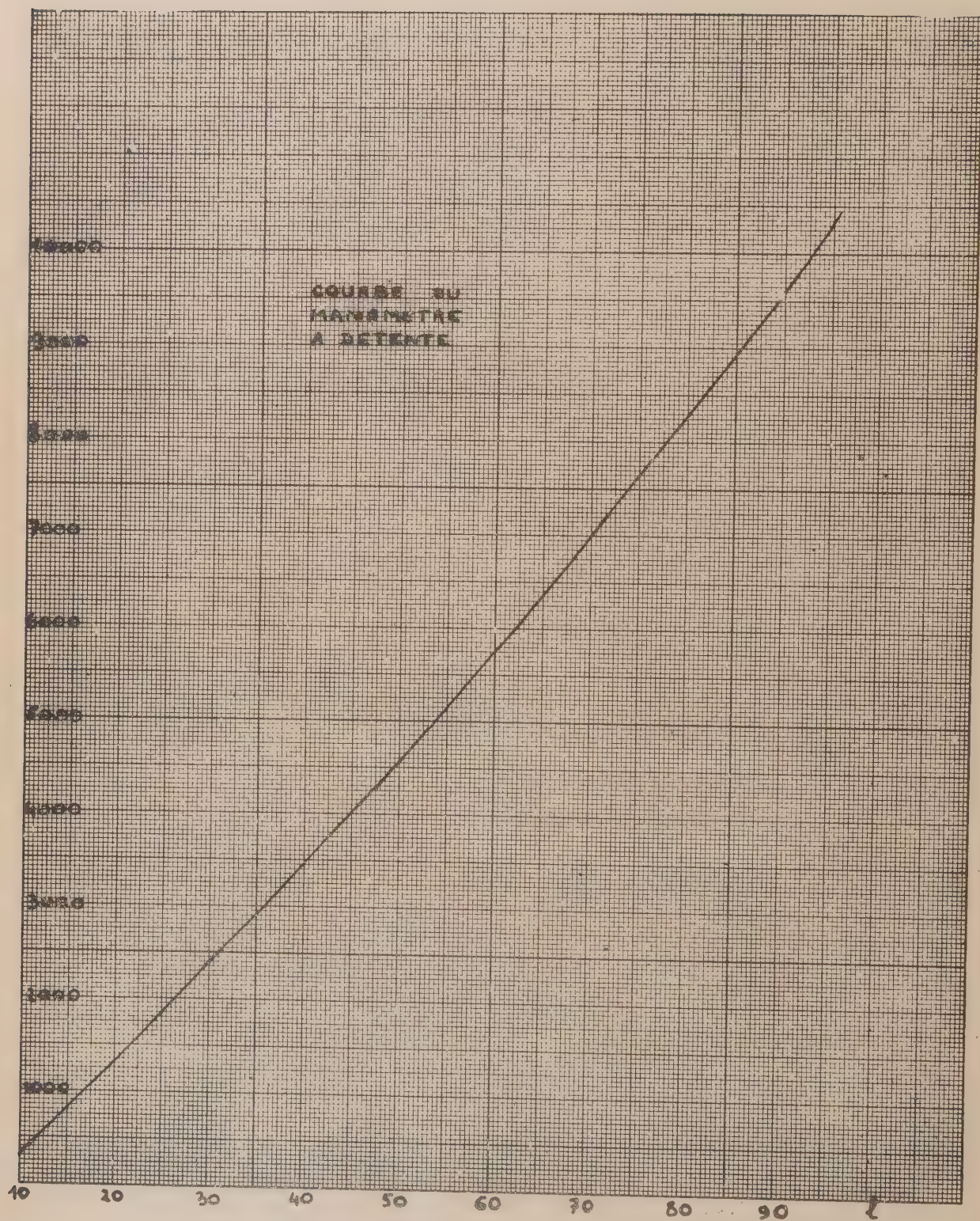
Le tassement de la poudre est reproductible. En effet, trois mesures effectuées avec le même couple poudre/liquide donnent les résultats suivants, exprimés en centimètres de mercure, lus sur le tube de mesure gradué.

carbon-black	38,2	oxyde de titane	48,6
benzène	38	(rutile)	48,4
	38,1	eau	48,2

Ces résultats diffèrent entre eux de moins de 1 %.

L'erreur de lecture est encore plus faible. Elle atteint $1/10$ millimètre soit en valeur relative 10^{-3} à 10^{-4} . Quant aux erreurs dues aux déterminations des dimensions du manomètre, elles donnent lieu aux estimations suivantes

$$\begin{aligned} \frac{\Delta v}{v} &= 5 \cdot 10^{-4} & \frac{\Delta v'}{v'} &= 2 \cdot 10^{-3} \\ \frac{\Delta v}{v} &= 10^{-3} & \frac{\Delta v_s}{v_s} &= 2 \cdot 10^{-3} \\ \frac{\Delta v_{Hg}}{v_{Hg}} &= 4 \cdot 10^{-4} & \frac{\Delta s}{s} &= 3 \cdot 10^{-3} \\ \text{D'où } \frac{\Delta a}{a} &= 4 \cdot 10^{-3} & \text{et } \frac{\Delta b}{b} &= 6 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$



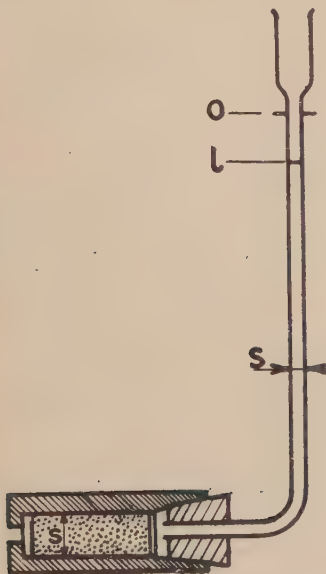
L'erreur sur P est donc de l'ordre de 1 %.

La méthode possède donc l'avantage de donner une bonne précision. Son principal inconvénient, en dehors de l'appareillage assez compliqué, est la lenteur de l'opération.

L'appareil ne peut donc être utilisé d'une manière courante, mais fournit des valeurs de référence auxquelles on peut rapporter les mesures obtenues avec d'autres appareils.

C) MESURE DU COEFFICIENT D'IMBIBITION.

1°) L'appareil est constitué par un cylindre en laiton dans lequel on tasse un bloc de poudre à une pression de 150 Kg/cm^2 d'une manière semblable à celle décrite précédemment. Il porte un tube de mesure en verre dans lequel on observe la progression du liquide. Le premier modèle construit était composé d'un cylindre de laiton horizontal portant un rodage qui le reliait à un tube de mesure vertical. Le rodage de laiton n'étant pas étanche, nous l'avons remplacé par un simple bouchon de liège assurant une meilleure fermeture.



2°) Le bloc de poudre est formé de particules qui laissent entre elles des vides de forme variable.

L'application de la loi de JURIN peut être faite en considérant un tube unique fictif de rayon moyen R .

C'est ce rayon que l'on détermine à la cellule de BARTELL avec un liquide faisant un angle de raccordement nul avec le solide. Par contre, le débit du liquide à travers les capillaires ne peut pas être remplacé par le débit dans un tube unique. En effet, il faut sommer les débits de toutes les portions de canaux.

L'étude de l'écoulement à travers des lits de particules a donné lieu à un certain nombre de travaux qui ont abouti à l'équation de KOZENY

$$u_e = \frac{m^2}{k \cdot \eta} \frac{\Delta P}{L_e}$$

- u_e vitesse linéaire du liquide dans les pores
- m rayon hydraulique moyen ou rapport du volume
- w des pores par cm^3 à la surface correspondante α de leurs parois
- L_e longueur des pores.
- k constante relative à la forme de la section des pores
- ΔP différence de pression entre les extrémités du tube.
- η viscosité du liquide.

A l'entrée et à la sortie du bloc de poudre, le liquide a une vitesse linéaire u . Dans une section par un plan perpendiculaire à la direction du liquide, la surface occupée par le liquide est plus petite dans le bloc de poudre qu'à l'extérieur. Le débit étant constant, la vitesse linéaire u à l'extérieur devient $\frac{u}{L_e}$ à l'intérieur de la poudre. De plus, le parcours effectué entre deux points distants de L devient en réalité L_e si l'on tient compte du caractère sinueux des canaux.

La vitesse linéaire vraie devient : $\frac{u}{W} \frac{L_e}{L} u_e$

La vitesse linéaire à la sortie du bloc de poudre sera donnée par l'équation :

$$u = \frac{W m^2}{k \cdot \eta} \frac{\Delta P}{L} \left(\frac{L}{L_e} \right)^2$$

et le débit $\frac{dV}{dt} = s' u$ s' étant la section du cylindre de poudre.

D'où :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{W m^2}{\eta L} \frac{1}{k \cdot} \left(\frac{L}{L_e} \right)^2 s' P$$

La quantité $\frac{1}{k \cdot} \left(\frac{L}{L_e} \right)^2$ a été déterminée pour un certain nombre de poudres.

On a trouvé en général qu'elle était voisine de $\frac{1}{5}$. Certains auteurs ont essayé de décomposer l'expression, et ont attribué à $\frac{L_e}{L}$ des valeurs probables $\sqrt{2}$ ou $\frac{\pi}{2}$. La valeur de $k \cdot$ se situe entre 2 et 2,5. Ces résultats sont en assez bon accord avec le calcul théorique effectué par BJERRUM et MANEGOLD (22) en supposant que les interstices sont rectangulaires. On a donc :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{W m^2}{5 \eta l'} s' P$$

(Dans la suite des calculs, l' représente la longueur parcourue par le liquide dans le bloc et l la longueur parcourue dans le tube de mesure).

Le débit $\frac{dV}{dt}$ dans le bloc de poudre sera obtenu en remplaçant P par sa valeur donnée en fonction des forces superficielles

$$\frac{dV}{dt} = \frac{W m^2}{5 \eta l'} \frac{2 \sigma \cos \theta}{R} s'$$

En appelant S l'aire couverte par le liquide dans une section plane du cylindre

$$dV = S dl'$$

$$s l' d l' = \frac{W m^2}{5\eta} \frac{2\sigma \cos \theta}{R} s' d t$$

Si s est la section du tube de mesure

$$s l = s l' \quad \text{et} \quad s d l = s d l' \quad \text{D'où} \quad s l' d l' = \frac{s^2}{s} l d l$$

Puisque W est le volume occupé par les pores dans 1 cm^3 , sa valeur numérique représente également la surface moyenne occupée par les pores dans 1 cm^2 et

$$s = W s'$$

En intégrant entre 0 et l, t nous obtenons l'équation

$$\frac{1}{2} \frac{s^2}{W s'} l^2 = \frac{2 W m^2 s' \sigma \cos \theta}{5 \eta R} t$$

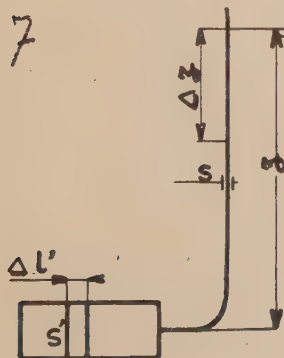
$$\text{ou} \quad t = \frac{5}{4} \frac{R}{W^2 m^2} \frac{s^2}{s'^2} \frac{\eta}{\sigma \cos \theta} l^2$$

$$\text{ou} \quad t = K l^2$$

$$I_{s1} = \frac{1}{K} \text{ à une constante près.}$$

3°) Calcul de la correction due à la colonne de liquide.

Par souci d'exactitude, examinons l'importance de la pression supplémentaire exercée par la colonne de liquide. La pression p exercée par la colonne s'ajoute à la pression P due aux forces capillaires.



$$\frac{dV}{dL} = B \frac{P + p}{l'}$$

$$P = \frac{2 s \sigma \cos \theta}{R}$$

$$p = \mu g. z$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{B}{l'} \left(\frac{2\sigma \cos \theta}{R} + \mu g z \right)$$

$$s z = s l'$$

$$s \frac{dz}{dt} = \frac{B W s'}{s z} \left(\frac{2\sigma \cos \theta}{R} + \mu g z \right)$$

$$dz = \frac{B W s'}{s z} \left(\frac{2\sigma \cos \theta}{R z} + \mu g \right) dt$$

$$dz = \frac{B W s'}{s z} \frac{2\sigma \cos \theta + \mu g R z}{R z} dt$$

D'où

$$t = \frac{s^2}{B W s'} \int \frac{R z}{2\sigma \cos \theta + \mu g R z} dz$$

$$t = \frac{s^2}{B W \mu g s'} \int \frac{z dz}{\frac{2\sigma \cos \theta}{R \mu g} + z}$$

Posons $\frac{2\sigma \cos \theta}{R \mu g} = a$

$$t = B' \int \frac{z dz}{a + z} = B' \left(\int dz - \int \frac{a dz}{a + z} \right)$$

$$= B' [z - a \log(a + z)] + \text{cte}$$

$$t = \frac{s^2}{B W \mu g s'} \left[z - \frac{2\sigma \cos \theta}{R \mu g} \log \left(\frac{2\sigma \cos \theta}{R \mu g} + z \right) \right] + \text{cte}$$

La formule sans correction est :

$$t' = \frac{s^2}{B W \mu g s'} \frac{z^2}{2a}$$

D'après l'expérience, ρ est très petit devant p donc devant $\frac{2\sigma \cos \theta}{R \mu g}$

Nous pouvons développer le logarithme

$$\log(a + z) = \log a + \frac{z}{a} - \frac{z^2}{2a^2} + \frac{z^3}{3a^3} - \frac{z^4}{4a^4} +$$

D'où

$$\frac{t}{t'} = \frac{z - a \log a - z + \frac{z^2}{2a} - \frac{z^3}{3a^2} + \frac{z^4}{4a^3} + \text{cte}}{\frac{z^2}{2a}}$$

la constante d'intégration sera prise égale à $a \log a$

$$\frac{t}{t'} = \frac{\frac{z^2}{2a} - \frac{z^3}{3a^2} + \frac{z^4}{4a^3} - \dots}{\frac{z^2}{2a}}$$

$$\frac{t}{t'} = 1 - \frac{2z}{3a} + \frac{z^2}{2a^2}$$

l'erreur relative est :

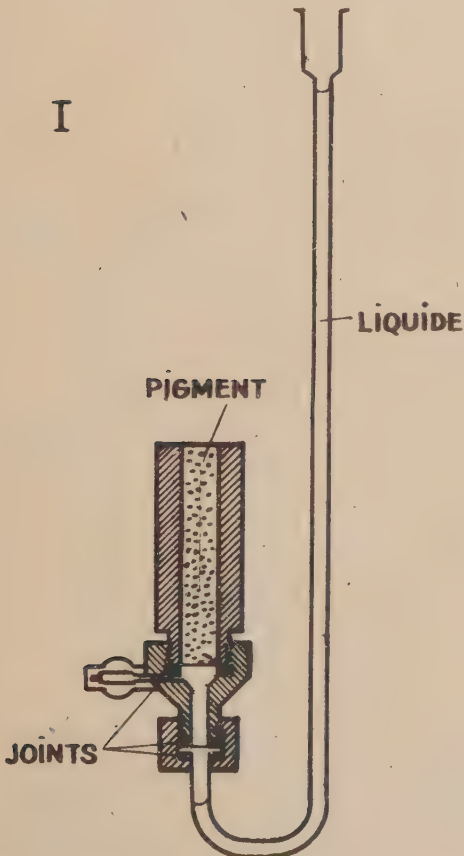
$$\frac{t' - t}{t} = \frac{2z}{3a} - \frac{z^2}{2a^2}$$

Dans le cas où l'erreur est maxima, c'est-à-dire quand z est le plus grand possible et a le plus petit

$$z = 25 \text{ cm} \quad a = \frac{P}{g} = \frac{2 \cdot 10^6}{10^3} = 2 \cdot 10^3$$

$$\frac{2z}{3a} = \frac{50 \cdot 10^3}{6 \cdot 10^6} = 8 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{z^2}{2a^2} = \frac{625}{8 \cdot 10^6} = 8 \cdot 10^{-5}$$

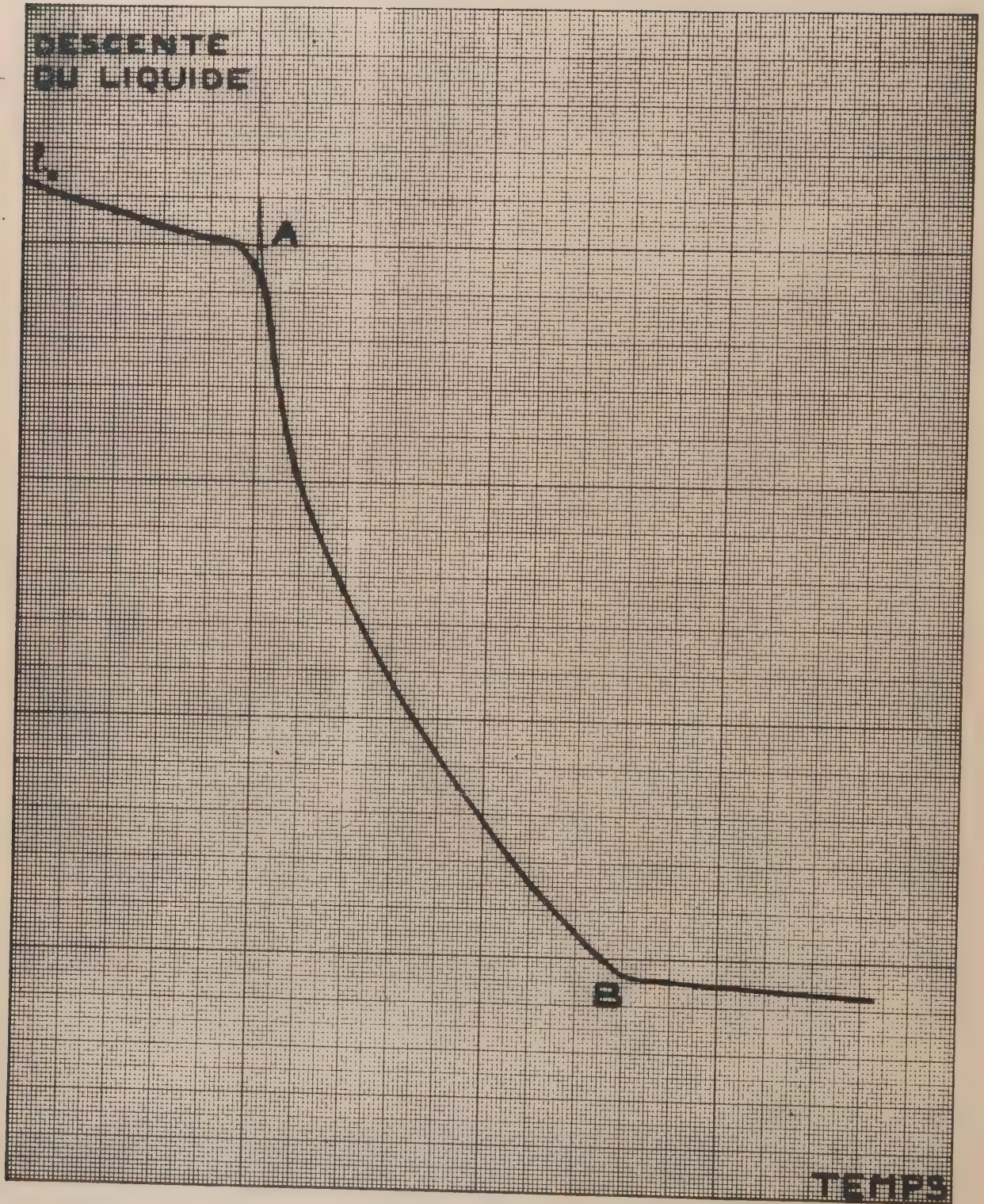


4°) L'expérience consiste à tracer les courbes de variation du niveau du liquide en fonction du temps. Les courbes obtenues sont des paraboles. Pour le vérifier, il suffit de porter en abscisses $\sqrt{t}$ et en ordonnées z ; on obtient une droite.

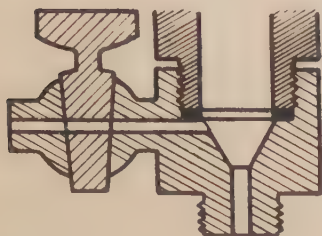
Il est indispensable de déterminer avec précision le temps zéro : pour cela, on introduit le liquide alors que le cylindre est vertical, pour qu'il attaque toute la surface du gâteau en même temps. Le chronomètre est déclenché au moment où l'on commence à verser le liquide. Le bouchon est ensuite ajusté rapidement et l'appareil redressé et rempli.

Le fonctionnement de cet appareil est satisfaisant. Cependant, on pouvait penser que les variations de température faussaient les mesures.

5°) Un deuxième appareil a été conçu pour être plongé dans un thermostat. Le cylindre de laiton est vertical et terminé par un pas de vis. (fig. 8). Deux pièces peuvent être adaptées à ce pas de vis : un fond plat pour le tassement de la poudre, et un raccord R muni d'un écrou qui bloque le rebord du tube de verre entre joints.



Le tube de mesure a la forme d'un U dont la branche de mesure émerge de la surface du thermostat. On emplit le tube de mesure, mais il faut attendre que l'air compris entre le ménisque inférieur du liquide et la surface du pigment soit éliminé pour commencer véritablement la mesure. Il en résulte une perte de temps qui peut être éliminée en perçant dans le raccord un trou latéral légèrement au-dessous du niveau inférieur du pigment (fig. 9).



Ce trou communique avec un tube qui porte un robinet; le robinet est ouvert pour éliminer l'air, puis refermé pendant la mesure. Avec cet appareil, on obtient une courbe figurant la variation de la hauteur du liquide en fonction du temps, qui comprend trois parties.

La première, de t_0 à A (courbe 2) correspond au passage de l'air à travers le pigment sous la pression de la colonne du liquide.

De A à B , la courbe traduit la pénétration du liquide dans le pigment. En B , le liquide a atteint la surface supérieure du gâteau.

A partir de B , la courbe correspond au passage du liquide à travers le gâteau sous la seule pression de la colonne de liquide.

La courbe AB étant tracée, il reste à calculer le coefficient du terme en t^2 , qui est proportionnel à K .

RÉSULTATS EXPERIMENTAUX

A) ETUDE DES COURBES.

1°) Les courbes obtenues à l'aide du premier appareil d'imbibition sont construites en portant en abscisses le temps en minutes et en ordonnées la hauteur lue sur le tube de mesure de l'appareil. Les échelles ont été choisies pour la commodité de la mise en place du graphique.

Le tracé de la courbe ne débute pas au temps zéro, mais à un instant bien déterminé par rapport au début de l'imbibition du gâteau - en pratique 30 secondes. La courbe a l'allure d'une parabole jusqu'à un point où elle devient presque horizontale.

En ce point, le liquide a atteint l'extrémité du gâteau de poudre.

Il est possible de calculer les coefficients de la parabole en prenant plusieurs points. Mais le calcul est assez long. Il est préférable de transformer la parabole en droite en portant en abscisses $\sqrt{t}$ en minutes et en ordonnées l . On obtient alors une droite suivie d'une partie horizontale. Cette droite peut être extrapolée jusqu'au temps zéro, ce qui donne le sommet de la parabole. Le coefficient angulaire $\frac{\Delta l}{\Delta \sqrt{t}}$ est égal à $\sqrt{\frac{K}{g}}$. Il suffit ensuite de transformer K en unités CGS.

Avec les échelles adoptées :

sur l'axe des abscisses 1 centimètre correspondant à 30 secondes,
sur l'axe des ordonnées 1 cm correspond à 1,25 cm.

Le coefficient angulaire mesuré est

$$\frac{\Delta l}{\Delta \sqrt{t}}$$

$$K = \left(\frac{\Delta \sqrt{t}}{\Delta l} \right)^2 \frac{10^2 \cdot 60}{(20 \cdot 1,25)^2} = 9,6 \left(\frac{\Delta \sqrt{t}}{\Delta l} \right)^2$$

2°) Les courbes données par l'appareil plongé dans le thermostat sont construites directement avec les données de l'expérience. La première partie de la courbe est une exponentielle, comme nous le verrons par la suite.

C'est la seconde portion AB de la courbe qui nous intéresse. Or, il est difficile de déterminer avec précision le point de départ de cette portion de courbe. Il n'est malheureusement pas possible de trouver une transformation telle que l'exponentielle et la parabole deviennent en même temps des droites.

Dans l'impossibilité où nous sommes de déterminer l'intersection des deux courbes,

nous ne pouvons pas situer avec précision le sommet de la parabole et par conséquent construire la droite obtenue en portant en abscisses $\sqrt{t}$ et en ordonnées l .

Il faut calculer la valeur du coefficient du terme en l^2 de l'équation à partir de plusieurs points expérimentaux. Par le tracé de la courbe, on peut reconnaître les points aberrants et les éliminer avant de choisir les points dont les coordonnées entreront dans le calcul. Il suffit ensuite de transformer le résultat obtenu en unités CGS.

Nous obtenons directement a coefficient de l^2 , l'axe des abscisses étant gradué en minutes, l'axe des ordonnées en millimètres.

Le coefficient d'imbibition CGS sera donc : $K = 6000 a$

3°) Décalage entre le point d'intersection des courbes et le sommet de la parabole.

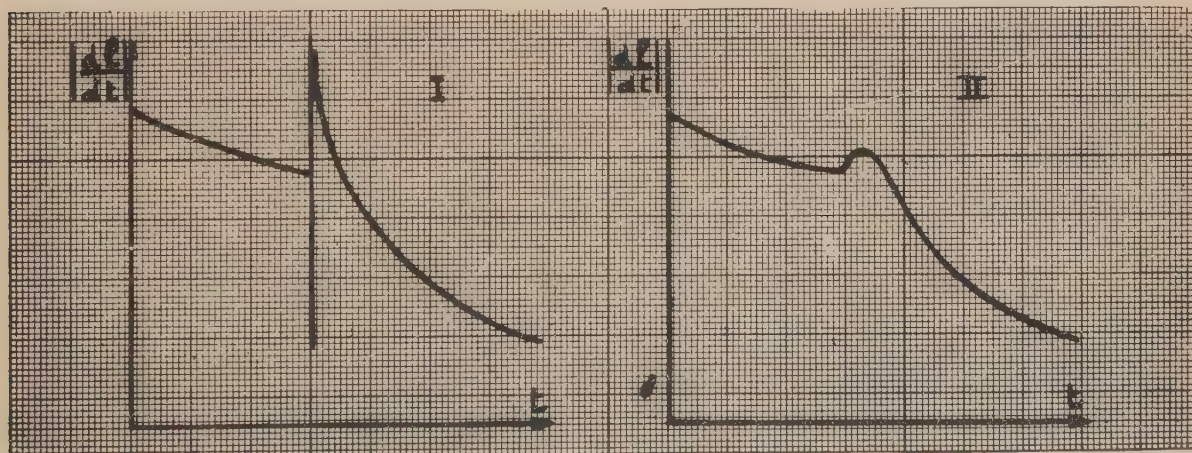
Si l'on calcule les coordonnées du sommet de la parabole, on s'aperçoit que ce point se situe en dehors du prolongement de l'exponentielle d'écoulement de l'air. Il est assez aisé de l'expliquer en se rappelant qu'au sommet de cette parabole, la vitesse serait infinie, ce qui donnerait une courbe de la vitesse en fonction du temps séparée en deux branches (1), la deuxième branche traduisant la loi :

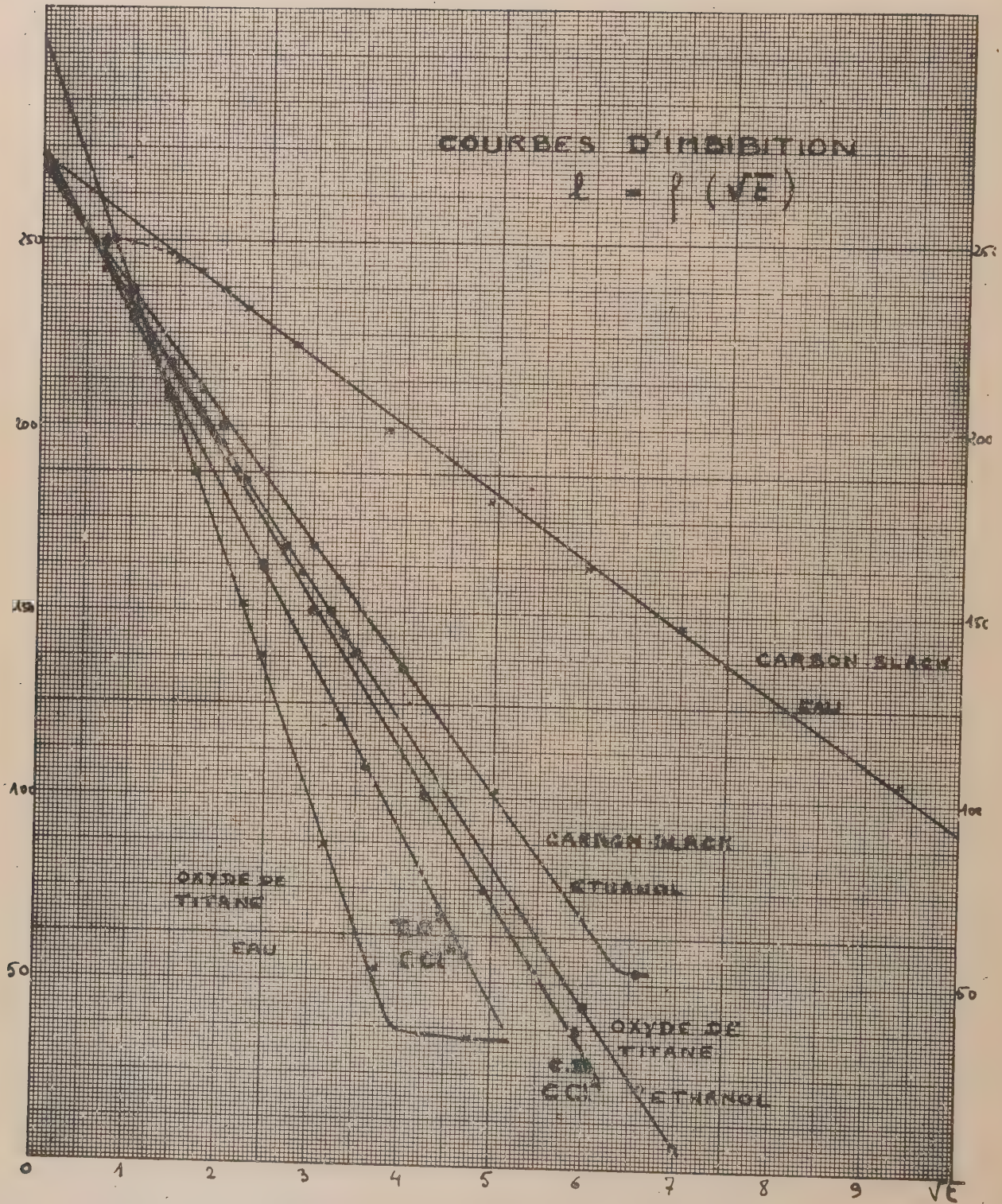
En pratique, l'écoulement du liquide est continu et la vitesse doit également être continue en fonction du temps. La courbe réelle des vitesses sera donc semblable a II et le raccordement des deux courbes $l = f(t)$ n'a pas de point de rebroussement net.

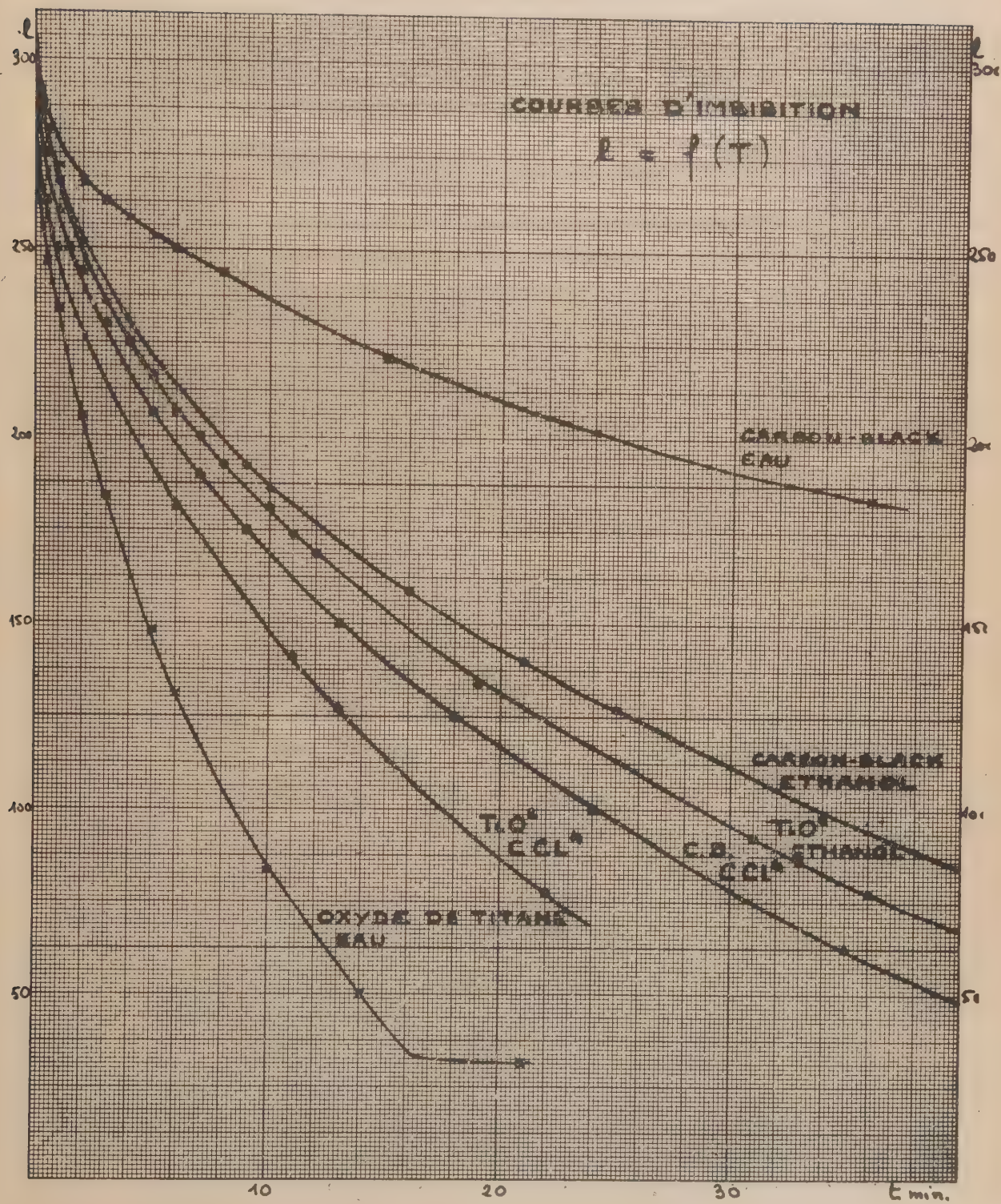
$$\left| \frac{dl}{dt} \right| = \frac{\sqrt{l} \cdot l}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$

B) MOUILLAGE DE POUDRES PAR DES LIQUIDES PURS.

1°) Les premiers résultats expérimentaux sont relatifs au cas le plus simple possible : pénétration d'un liquide pur dans un bloc de poudre. Les poudres que nous avons étudiées plus particulièrement sont un carbon-black et un oxyde de titane à structure rutile, ceci afin de pouvoir comparer immédiatement nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs pour les tensions d'adhérence ou les chaleurs de mouillage correspondantes. Comme nous le verrons plus loin, nous avons dû refaire les mesures de tension d'adhérence, les propriétés superficielles étant trop différentes pour un pigment de même dénomination.







Les résultats sont donnés dans le Tableau II, en unités CGS. Précisons que I s'exprime en centimètres carrés par seconde, comme le montre l'équation aux dimensions

$$I = \frac{4}{5} \frac{w^2 m^2 \sigma \cos \theta}{R \eta}$$

$$I \sim \frac{L^2 M T^{-2}}{L \cdot M L^{-1} T^{-1}} \sim L^2 T^{-1}$$

La valeur numérique de I est donnée par

$$I = \frac{s^2}{s'^2} \frac{1}{K} = \frac{5,53}{K} 10^{-3}$$

Les graphiques n° 4 et 5 donnent une idée du type de courbes que l'on peut rencontrer.

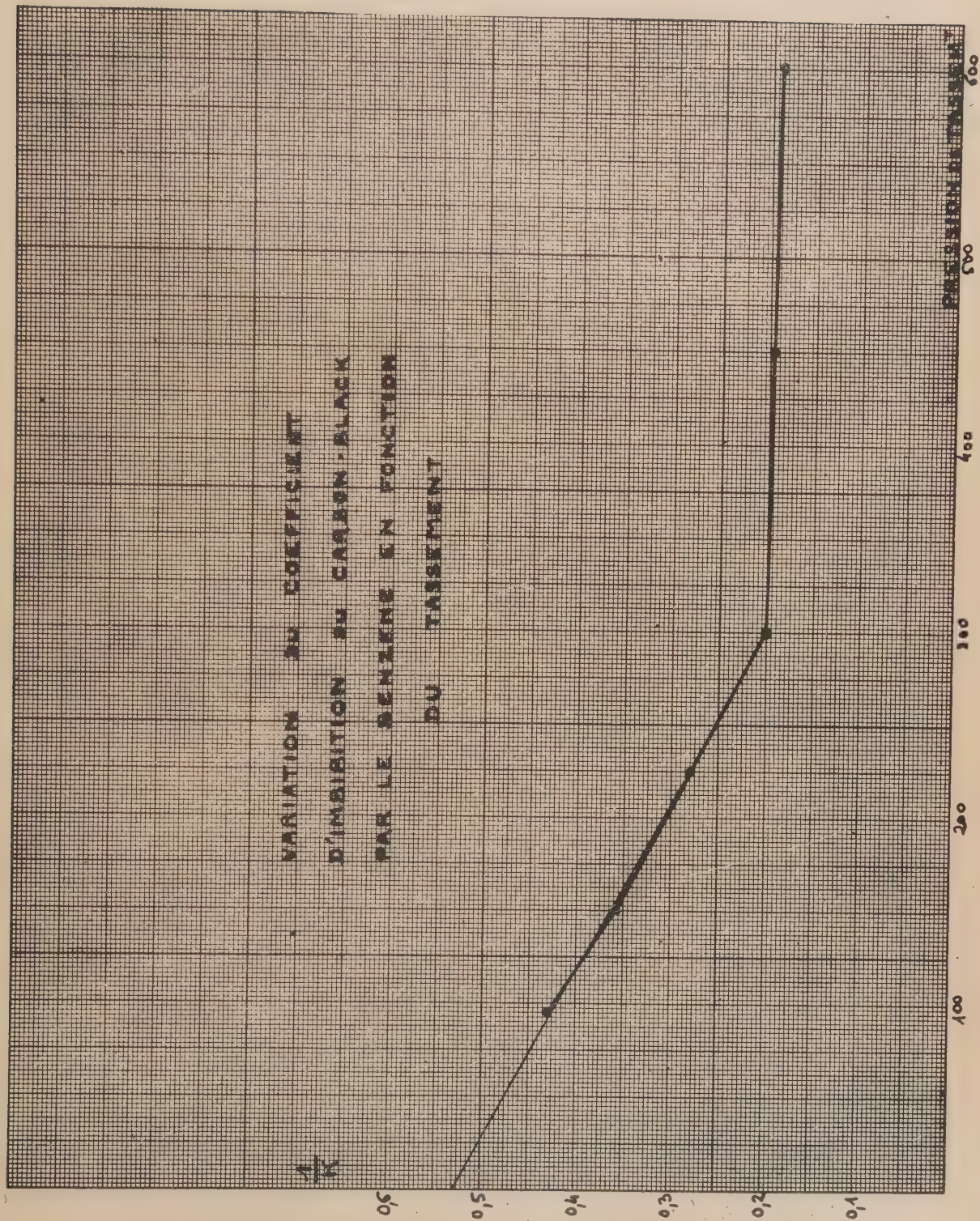
TABLEAU II

	Oxyde de titane		Carbon-black		Oxyde de Zinc		Bleu de Prusse		Oxyde de Fer	
	$\sqrt{\frac{t}{t_2}}$	K _{CGS}	$\sqrt{\frac{t}{t_2}}$	K _{CGS}	$\sqrt{\frac{t}{t_2}}$	K _{CGS}	$\sqrt{\frac{t}{t_2}}$	K _{CGS}	$\sqrt{\frac{t}{t_2}}$	K _{CGS}
Eau	0,363	1,26	1,37	17,95	0,497	2,37	2,06	40,7	0,261	0,644
alcool éthylique	0,666	4,25	0,750	5,39	0,967	8,98	2,21	46,9	0,430	1,71
acétate d'éthyle	0,430	1,71	0,455	1,77						
acétone	0,350	1,17	0,418	1,68	0,522	2,62	1,20	11,5		
nitrobenzène	0,705	4,80	0,728	5,09	0,862	7,0				
α bromonaphtalène	1,132	12,30	1,33	17,0						
benzène	0,485	2,26	0,516	2,55	0,707	4,80	1,455	20,31	0,278	0,742
benzène + 2% acide oléique	0,452	1,96	0,537	2,76						
tétrachlorure de carbone	0,540	2,80	0,613	3,61	0,770	5,67				

2°) Certaines courbes présentaient des anomalies : nous avons remarqué que toutes les droites relatives au carbon-black étaient légèrement recourbées à leur début. Le début de l'imbibition s'effectuait à une vitesse inférieure à la vitesse théorique.

Nous en avons recherché les causes dans des phénomènes d'absorption ou de dissolution superficielle d'impuretés du carbon-black, puis notre attention a été attirée par le tassement du carbon-black dans le cylindre. Une fois la pression ramenée à zéro et le piston enlevé, la surface du bloc de poudre gonfle et même craque parfois. Nous avons essayé plusieurs pressions de tassement pour étudier les variations correspondantes du coefficient d'imbibition. En portant en abscisses la pression de tassement et en ordonnées le coefficient d'imbibition, on obtient la courbe 6. Cette courbe est brisée vers 300 Kg/cm², comme si au-dessus d'une certaine pression, une augmentation de pression ne provoquait plus d'augmentation du degré de tassement. Il y a donc une élasticité du carbon-black et les particules tassées en dernier lieu tendent à réoccuper plus de place, alors que celles du fond sont maintenues par les couches supérieures. Les particules des couches supérieures sont donc légèrement moins serrées que les autres; ce qui explique l'anomalie. Nous pourrions extrapoler le début de la droite puisque le reste de celle-ci est absolument régulier à partir de 2 minutes environ.

VARIATION DU COEFFICIENT
D'IMBIBITION DU CARBON-BLACK
PAR LE BENZENE EN FONCTION
DU TASSEMENT



3°) Pour représenter pratiquement la mouillabilité d'une poudre, il est possible de construire des schémas indiquant en regard de chaque liquide le coefficient d'imbibition correspondant. On obtient ainsi ce que l'on pourrait appeler un "spectre de mouillage" de la poudre, que l'on peut préciser autant que l'on veut. L'ordre des liquides doit toujours être le même et il devient ainsi possible de déterminer rapidement si la poudre est organophile ou hydrophile. Si l'on cherche en pratique un corps susceptible de mouiller le pigment considéré, on possède ainsi une indication sur sa nature chimique possible. (graphique 7). Dans une industrie, on pourrait choisir plusieurs liquides types utilisés couramment et dont on donnerait le coefficient d'imbibition dans la poudre.

C) COMPARAISON DES RESULTATS DONNES PAR LES MESURES DE TENSION D'ADHERENCE & LES MESURES DU COEFFICIENT D'IMBIBITION.

L'étude des liquides a été faite par les deux méthodes de mesure avec l'oxyde de titane et le carbon-black. Les résultats sont consignés dans le tableau III, en unités CGS.

Pour le même pigment, la quantité $I_{sl} \times \eta$ doit être proportionnelle à $\sigma \cos \theta$ ou à q . Le rapport de ces deux quantités est indiqué dans la dernière colonne. On peut constater que la concordance des mesures est assez bien respectée sauf dans certains cas exceptionnels, le plus remarquable étant celui du couple eau/carbon-black.

Les calculs effectués pour obtenir l'équation de pénétration du liquide correspondent bien aux résultats acquis antérieurement. Arrivés à ce stade, nous pouvons donc, à l'aide de l'appareil d'imbibition, mesurer une tension d'adhérence à un facteur près. Il s'agit de déterminer ce facteur à l'aide duquel nous pourrions transformer une indication relative à une poudre donnée, en une indication relative au solide la constituant, quelle que soit sa forme et la finesse de ses particules.

D) ETUDE DE LA PERMEABILITE DU BLOC DE POUDRE.

1°) Nous avons obtenu par la théorie l'expression suivante de

$$\frac{1}{K}$$

$$\frac{1}{K} = \frac{4 W^2 m^2 s'^2 \sigma \cos \theta}{5 s^2 \eta R}$$

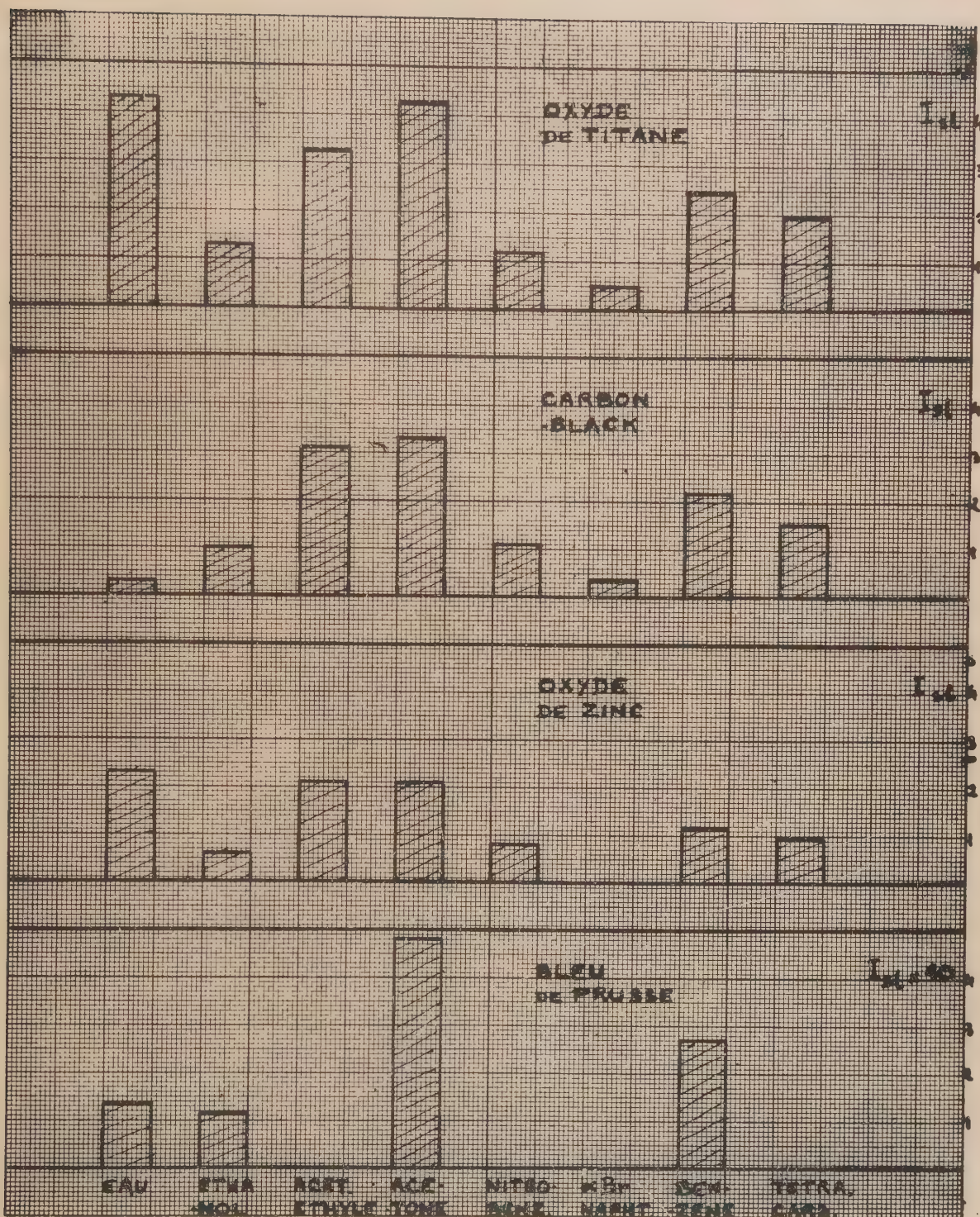
Dans cette expression, il est possible de séparer trois facteurs

$$\frac{1}{K} = \frac{4}{5} \frac{W^2 m^2}{R} \left(\frac{s'}{s} \right)^2 \frac{\sigma \cos \theta}{\eta}$$

Le premier facteur, $\frac{W^2 m^2}{R}$ dépend du tassement de la poudre.

$\frac{s'}{s}$, est la constante de l'appareil.

$\frac{\sigma \cos \theta}{\eta}$ est indépendant du tassement et de l'appareil employé, c'est donc la constante caractéristique d'un couple solide-liquide donné, quelle que soit la dimension des grains.



TABEAU III

TlO ₂	K	$\frac{K}{\eta} \cdot 10^{-3}$	Q bibl.	$\frac{K}{\eta} \cdot Q$	A exp.	$\frac{K}{\eta} \cdot A \cdot 10^{-3}$
eau	1,26	0,125	1,15	143	71,6	8,95
alcool éthylique	4,25	0,357	1,03	367	26,2	9,35
acétone	1,17	0,334	0,47	157	27,6	9,21
nitrobenzène	4,80	0,239	0,64	153	56,9	13,6
benzène	2,26	0,349	0,390	136	29,0	10,1
tétrachlorure de carbone	2,80	0,280	0,41	115	34,2	11,5
carbon-black						
eau	17,95	1,78	22	$392 \cdot 10^3$	5,23	9,30
alcool éthylique	5,39	0,490	23,3	$11, 4 \cdot 10^3$	24,0	11,8
acétate d'éthyle	1,77	0,354			26,4	9,34
acétone	1,68	0,480	28,6	$13, 7 \cdot 10^3$	28,3	13,7
nitrobenzène	5,09	0,253	31,7	$8, 02 \cdot 10^3$		
α -bromo-naphtalène	17,0	0,459	25,1	$11, 5 \cdot 10^3$		
benzène	2,55	0,394	32,7	$12, 9 \cdot 10^3$	33,7	13,3
tétrachlorure de carbone	3,61	0,361			32,0	11,6

2°) Calcul de $\frac{s}{s'}$. La mesure des deux surfaces est immédiate, et nous avons calculé $\frac{s}{s'}$ pour les appareils que nous utilisons.

1er appareil $\frac{s}{s'} = 0,0744$

2ème appareil $\frac{s}{s'} = 0,0787$

3°) Terme de tassement. Le terme de tassement $\frac{w \cdot 2 \cdot m \cdot 2}{R}$ peut être étu-

dié par des mesures de perméabilité : nous aurons ainsi un contrôle de la loi d'imbibition.

Dans cette expression, nous pouvons connaître R par une mesure, à la cellule de BARTELL, de la pression de déplacement de l'air par un liquide bon mouillant dont l'angle de raccordement avec le solide est nul.

W est le volume occupé par l'air dans 1 cm^3 du bloc de poudre. Il peut être mesuré en emplissant complètement les interstices par un liquide bon mouillant. On obtient par pesée la quantité de liquide absorbée et par conséquent le volume d'air que ce liquide a remplacé.

Une autre méthode consiste à déterminer sur le graphique les points de rencontre A de l'exponentielle de passage de l'air avec la parabole d'imbibition, et B de la parabole avec l'exponentielle d'écoulement du liquide à travers la poudre. La différence d'ordonnées entre les points A et B donne la hauteur totale du liquide passé du tube de mesure dans la cellule. En multipliant ce nombre par la section s du tube de mesure, on obtient le volume du liquide qui a rempli les interstices du bloc de poudre (courbe 8).

J'ai noté à cette occasion un phénomène qui n'a pas fait à ma connaissance l'objet d'études spéciales. Dans une pastille de poudre comprimée de volume v et de masse m il est possible de calculer le volume relatif des vides dans 1 cm^3 , en utilisant la valeur de la densité du solide donnée par les tables de constantes d .

$$W = 1 - \frac{m}{vd}$$

Si l'on fait pénétrer par l'une des bases un liquide mouillant parfaitement le solide et qu'on laisse un contact suffisamment long pour que la pastille soit complètement imbibée, on s'aperçoit que le volume du liquide introduit mesuré par pesée et ramené à 1 cm^3 de pastille est plus grand que le volume calculé.

Certains auteurs ont remarqué un phénomène analogue en effectuant des mesures de densités de poudres. Il arrive souvent qu'on trouve des densités plus élevées pour les poudres que pour les solides en gros cristaux. On peut envisager une contraction de liquide à un état de matière plus condensé analogue à celui que l'on observe dans l'absorption des gaz.

J'ai dû laisser de côté l'étude de ce phénomène qui m'aurait entraîné loin de mon sujet.

Il est plus difficile d'évaluer m : il faut étudier le passage d'un fluide dans les canaux de façon telle que la tension superficielle n'intervienne pas.

4°) Mesure de m

Il y a deux solutions : on peut étudier le passage à travers le gâteau de poudre d'un liquide mouillant parfaitement, à condition qu'il n'y ait pas d'interface solide-liquide-air. Pour cela, on fait passer le liquide jusqu'à ce que l'air soit complètement éliminé, puis on chronomètre l'écoulement du liquide sous une pression déterminée.

On peut aussi étudier le passage de l'air à travers le gâteau sous une pression donnée. Cette mesure peut être effectuée dans l'appareil possédant un tube en U, sous la pression de la colonne de liquide. En effet, lorsqu'on verse le liquide dans le tube, on emprisonne une quantité d'air qui doit sortir à travers la poudre. Cette méthode utilise la première partie de la courbe de pénétration.

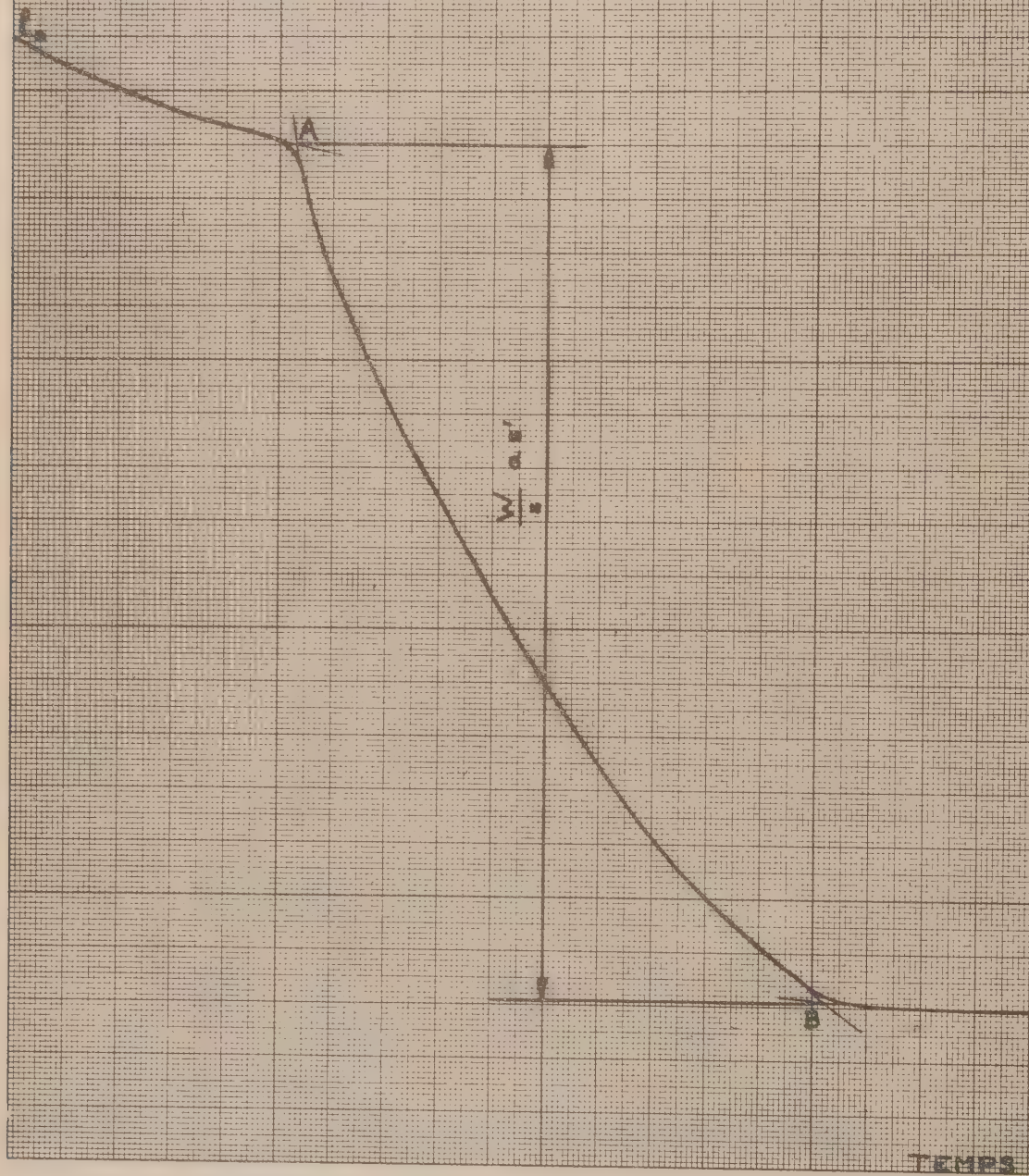
Sur le schéma suivant sont figurées les différentes données du problème.

Soit a l'épaisseur du bloc de poudre.

D'après la loi d'écoulement déjà utilisée

$$\frac{dv}{dt} = \frac{W m^2 s' p}{5 \eta a} = A \frac{p}{a}$$

DESCENTE
DU LIQUIDE



TEMPS

10



La pression p est celle de la colonne du liquide.

$$p = \mu g \left[l_0 - l \frac{s + s'}{s'} \right]$$

où l_0 est la hauteur initiale de la colonne

l la baisse de niveau du liquide au temps t

s la section du tube de mesure

s' la section du cylindre de laiton.

a) Au début de la courbe, le liquide est encore dans le tube de mesure en verre et $s = s'$

$$p = \mu g (l_0 - 2l)$$

La suite des calculs donne :

$$s \frac{dl}{dt} = A \frac{\mu g}{a} (l_0 - 2l)$$

$$dt = \frac{a s}{2 A \mu g} \frac{dl}{l_0 / 2 - l}$$

$$t = \frac{a s}{2 A \mu g} \int \frac{dl}{l_0 / 2 - l} = \frac{a s}{2 A \mu g} \text{Log} \frac{l_0 / 2}{l_0 / 2 - l}$$

$$m^2 = \frac{5 \eta a}{2 W \mu g} \frac{1}{t} \text{Log} \frac{l_0 / 2}{l_0 / 2 - l}$$

TABLEAU IV

	t min.	t sec.	l	$\text{Log} \frac{l_0}{l_0 / 2 - l}$	m^2	m
TiO ₂ I	0	∞	$l_0 = 24$			
	1	0,0167	0,9	0,0611	$0,445 \cdot 10^{-8}$	$0,67 \cdot 10^{-4}$
	2	0,0083	1,8	0,1275	$0,461 \cdot 10^{-8}$	$0,68 \cdot 10^{-4}$
	4	0,0042	3,4	0,2570	$0,470 \cdot 10^{-8}$	$0,68 \cdot 10^{-4}$
	II mêmes résultats que I					
carbon-black	0	∞	$l_0 = 23$			
I	2	0,0083	0,8	0,0723	$0,236 \cdot 10^{-8}$	$0,48 \cdot 10^{-4}$
II	2	0,0083	0,8	0,0723	$0,236 \cdot 10^{-8}$	$0,48 \cdot 10^{-4}$
	4	0,0042	1,6	0,1493	$0,245 \cdot 10^{-8}$	$0,49 \cdot 10^{-4}$

Plusieurs causes d'erreurs interviennent dans cette méthode de mesure. Tout d'abord, la mesure ne s'effectue pas sous pression constante. De plus, il est probable que les premières minutes après l'introduction du liquide sont employées par la mise en place de ce liquide dont la viscosité et la tension superficielle déterminent l'écoulement dans le tube de verre.

La légère compression du gaz dure également un certain temps. Il est donc probable que le régime d'écoulement permanent n'est pas encore établi et c'est pourquoi nous avons utilisé la méthode de perméabilité à l'air sur la partie de l'exponentielle la plus proche du point A.

b) Le niveau du liquide est proche de la partie inférieure du bloc de poudre. C'est donc à partir de celle-ci que les hauteurs de liquide seront mesurées.

$$p = \mu g \left(l_1 - \frac{s + s'}{s'} \Delta l \right)$$

$$\text{D'où} \quad s = \frac{d l}{d t} = \frac{A \mu g}{a} \left(l_1 - \frac{s + s'}{s'} \Delta l \right)$$

$$d t = \frac{a s s'}{A \mu g (s + s')} \frac{\frac{d l}{l_1 s'} - \Delta l}{s + s'}$$

$$\text{D'où} \quad \int_{t_1}^{t_2} dt = \frac{a s s'}{A \mu g (s + s')} \int_{l_1}^{l_1 - \frac{s + s'}{s'} \Delta l} \frac{d l}{\frac{l_1 s'}{s + s'} - \Delta l}$$

$$m^2 = \frac{5 \eta a}{W \mu g} \frac{s}{s + s'} \frac{1}{t_2 - t_1} \text{Log.} \frac{\frac{l_1 s'}{s + s'}}{\frac{l_1 s'}{s + s'} - \Delta l}$$

TABLEAU V

	t_2	t_1	$\frac{1}{t_2 - t_1}$	l_1	Δl	Log -	m^2	m
TiO ₂	30	25	$3,33 \cdot 10^{-3}$	8,1	1,1	0,15789	$3,34 \cdot 10^{-10}$	$1,83 \cdot 10^{-5}$
	25	16	$1,85 \cdot 10^{-3}$	10,8	2,7	0,31413	$3,68 \cdot 10^{-10}$	$1,92 \cdot 10^{-5}$
	30	16	$1,19 \cdot 10^{-3}$	10,8	3,8	0,47757	$3,59 \cdot 10^{-10}$	$1,89 \cdot 10^{-5}$
carbon-black	46	43	$5,55 \cdot 10^{-3}$	10	0,3	0,03247	$1,14 \cdot 10^{-10}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$

Ces résultats sont obtenus en régime d'écoulement permanent. Les mesures sont cependant délicates et les erreurs proviennent à la fois de faibles variations de température et de la faible précision des mesures de pression. La même objection que dans le cas précédent se présente au sujet de l'écoulement à pression variable.

c) La troisième méthode de mesure de m que nous avons employée est l'écoulement de liquide sous faible pression. La loi est la même que dans le cas précédent, mais cette mesure est encore plus lente, la viscosité étant beaucoup plus élevée.

Cependant, l'avantage principal de ce procédé est d'être placé dans les mêmes conditions que pour l'imbibition du point de vue de la viscosité du fluide.

Il y a encore une différence importante entre cet écoulement et l'écoulement résultant de l'imbibition du bloc de poudre. Ici la pression est très faible, environ 21 cm de mercure, alors que les pressions capillaires sont de l'ordre de plusieurs Kg/cm². Il est certain que l'écoulement ne s'effectue pas de la même manière suivant que la vitesse des filets liquides est plus ou moins grande, dans des cavités dont la section est essentiellement variable. Il faut donc essayer l'écoulement de liquide sous pression constante. Cette pression est réalisée par une colonne de mercure de 1,20 m de hauteur environ.

Le débit est donné par

$$\frac{dV}{dt} = \frac{W m^2 s'}{5 \eta a} P \quad \text{avec} \quad P = \mu g h$$

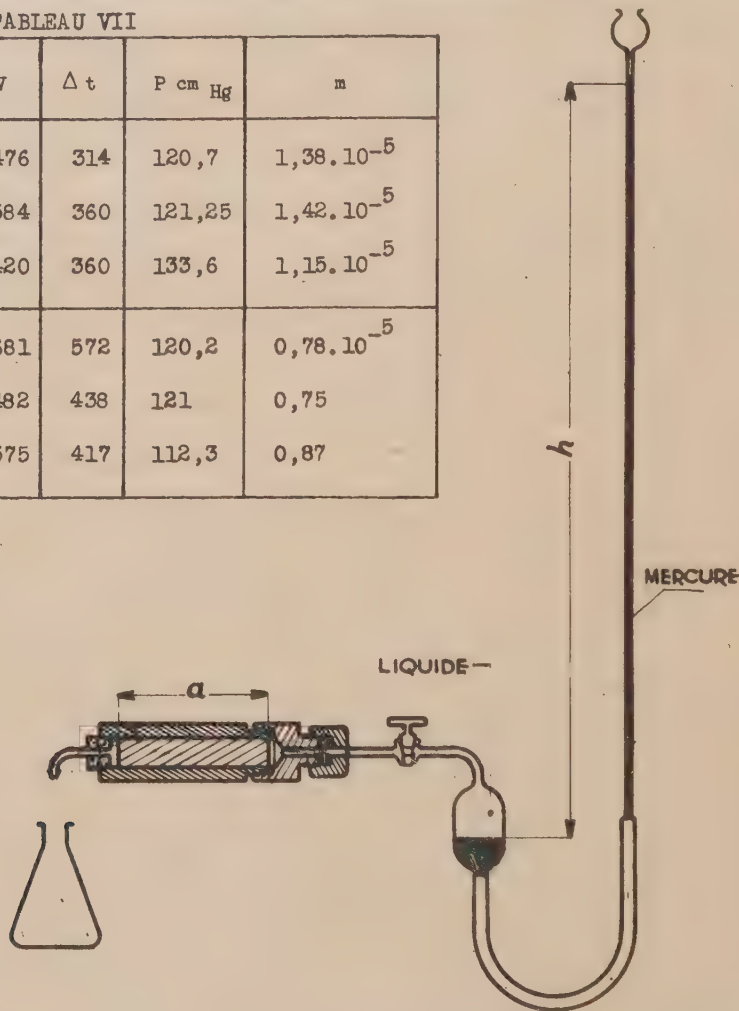
TABLEAU VI

	$t_2 - t_1$ min	$t_2 - t_1$ sec.	l_1	Δl	Log	m^2	m
TiO ₂	13	$1,28 \cdot 10^{-3}$	15	0,1	0,006978	$3,13 \cdot 10^{-10}$	$1,77 \cdot 10^{-5}$
	148	$0,112 \cdot 10^{-3}$	15	1	0,07420	$2,92 \cdot 10^{-10}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$
	120	$0,139 \cdot 10^{-3}$	14	0,8	0,06298	$3,06 \cdot 10^{-10}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
	402	$4,14 \cdot 10^{-5}$	15	2,7	0,21595	$3,13 \cdot 10^{-10}$	$1,77 \cdot 10^{-5}$
	121	$0,138 \cdot 10^{-3}$	13	0,8	0,06860	$3,31 \cdot 10^{-10}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$
carbon-black	27	$0,617 \cdot 10^{-3}$	8,7	0,1	0,09714	$2,10 \cdot 10^{-10}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$
	1085	$1,54 \cdot 10^{-5}$	14,5	6,05	0,40153	$2,15 \cdot 10^{-10}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$
	1020	$1,65 \cdot 10^{-5}$	12,9	4,9	0,48653	$2,70 \cdot 10^{-10}$	$1,64 \cdot 10^{-5}$

Les valeurs trouvées pour m sur le tableau VII suivant, sont inférieures aux valeurs enregistrées précédemment. Nous constatons que le débit du liquide n'est pas proportionnel à la pression, ce que nous pouvons expliquer en tenant compte de la forme des pores. Lorsque le liquide se présente sous faible pression à l'entrée d'une cavité, il emplit progressivement toute la cavité. Au cas où il entre sous forte pression, il ne suivra plus la surface des parois et risquera d'emprisonner de l'air.

TABEAU VII

	Δv	Δt	P cm Hg	m
TiO ₂ eau	0,476	314	120,7	$1,38.10^{-5}$
	0,584	360	121,25	$1,42.10^{-5}$
	0,420	360	133,6	$1,15.10^{-5}$
carbon-black CCl ₄	0,681	572	120,2	$0,78.10^{-5}$
	0,482	438	121	0,75
	0,575	417	112,3	0,87



Il est certain également que le flot de liquide négligera les canaux qui ne sont pas situés dans la même direction que lui et risquera ainsi d'emprisonner également de l'air. D'où une valeur apparente de m plus petite que précédemment.

5°) Comparaison des valeurs numériques du rayon hydraulique moyen m

$$\text{Les valeurs de } \frac{w^2 m^2}{R}$$

et de m sont données dans le tableau suivant, après calcul de l'expression:

$$\frac{w^2 m^2}{R} = \frac{5}{4} \left(\frac{s}{s'} \right)^2 \frac{\eta}{K \sigma \cos \theta}$$

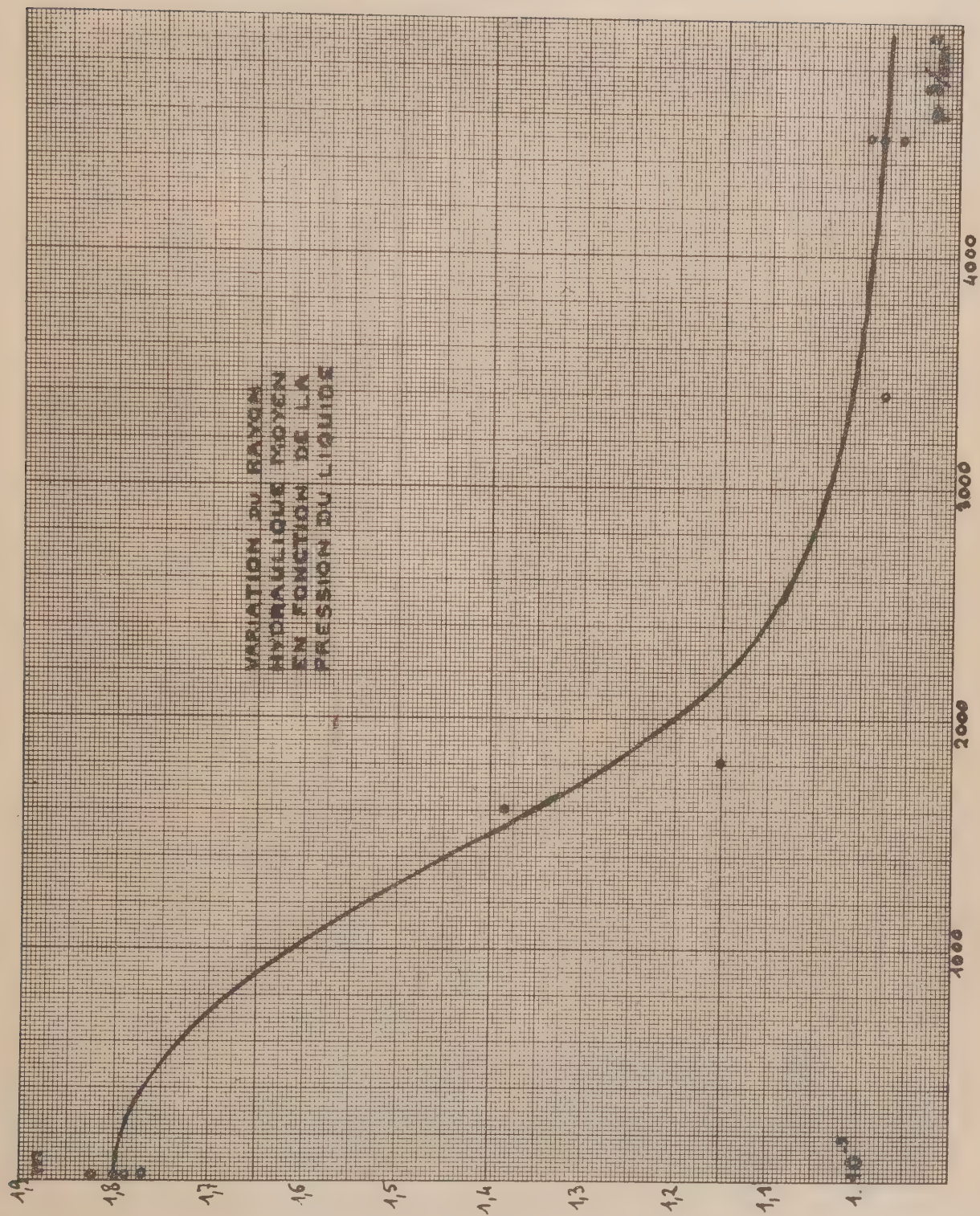


TABLEAU VIII

	$\frac{K}{\eta}$	A	$\frac{W^2 m^2}{R}$	m
TiO ₂ eau	125	71,6	77,2.10 ⁻⁸	0,99.10 ⁻⁵
alcool éthylique	357	26,2	73,9	0,97
acétone	334	27,6	74,9	0,97
nitrobenzène	239	56,9	50,8	0,80
benzène	349	29,0	68,3	0,93
tétrachlorure carbone	280	34,2	72,2	0,96
carbon-black eau	1780	5,23	74,2	0,58
alcool éthylique	490	24,0	58,7	0,52
acétate d'éthyle	354	26,4	73,9	0,58
acétone	480	28,3	50,9	0,49
benzène	394	33,7	52,1	0,49
tétrachlorure carbone	361	32,0	59,8	0,52

Nous constatons par ces résultats qu'il est impossible de confondre $2m$ et R dans la loi d'imbibition. Ces deux quantités sont égales aux basses pressions de liquide, c'est-à-dire aux très faibles vitesses seulement. Le terme dépendant de la dimension des particules et du tassement $\frac{W^2 m^2}{R}$ est donc déterminé avec une faible précision, en raison de la difficulté des mesures d'écoulement de fluide à travers un bloc de poudre.

La détermination de ce facteur ne peut être faite qu'à pression élevée comme l'indique la courbe 9 traduisant la variation du rayon hydraulique moyen apparent en fonction de la pression du fluide dans le bloc de poudre.

Les résultats ainsi obtenus permettent de calculer une quantité $\frac{\sigma \cos \theta}{\eta}$ spécifique du couple solide/liquide et également la tension d'adhérence par élimination de η . Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Pigment	Liquide	K	I_{s1}	$\frac{\sigma \cos \theta}{\eta}$	A
$\frac{W^2 m^2}{R} = 75.10^{-8}$ TiO ₂	acétone	1,17	4,71.10 ⁻³	7,85.10 ⁻³	25
	eau	1,26	4,38	7,1.10 ⁻³	72
	acétate d'éthyle	1,71	3,23	5,4.10 ⁻³	24,5
	benzène	2,26	2,44	4,1.10 ⁻³	26,5
	tétrachlorure de carbone	2,80	1,97	3,3.10 ⁻³	33
	alcool éthylique	4,25	1,30	2,17.10 ⁻³	26
	nitrobenzène	4,80	1,15	1,92.10 ⁻³	37,5
	α bromonaphtalène	12,30	0,45	0,75.10 ⁻³	31
	carbon-black				
$\frac{W^2 m^2}{R} = 56.10^{-8}$	acétone	1,68	3,28.10 ⁻³	7,3.10 ⁻³	25,5
	acétate d'éthyle	1,77	3,12	6,95.10 ⁻³	35
	benzène	2,55	2,16	4,82.10 ⁻³	31
	tétrachlorure de carbone	3,61	1,53	3,42.10 ⁻³	34,2
	nitrobenzène	5,09	1,08	2,41.10 ⁻³	48,5
	alcool éthylique	5,39	1,02	2,28.10 ⁻³	25
	α bromonaphtalène	17,0	0,324	0,72.10 ⁻³	29,5
	eau	17,95	0,307	0,68.10 ⁻³	6,9

ÉTUDE THERMIQUE

L'influence de la température sur le mouillage est le sujet d'opinions divergentes. Elle a fait l'objet d'études orientées vers l'application pratique immédiate au broyage des peintures. Certains techniciens préconisent le broyage à chaud, d'autres le broyage à des températures de l'ordre de -10°C et les essais expérimentaux ne sont pas convain-cants.

Nous avons voulu étudier comment variaient des quantités définies, comme la tension d'adhérence ou le coefficient d'imbibition, en fonction de la température, dans un do-main d'utilisation courante.

A) ETUDE THEORIQUE.

1°) Les lois de la thermodynamique ont permis d'arriver à la relation suivante entre les tensions superficielles et interfaciales d'une part, la chaleur de mouillage d'autre part.

$$q = - \alpha [(\sigma_s - \sigma_{sl}) + T \left(\frac{\partial \sigma_s}{\partial T} - \frac{\partial \sigma_{sl}}{\partial T} \right)]$$

où α est la surface spécifique du solide.

D'où
$$q = - \alpha \left(A + T \frac{\partial A}{\partial T} \right)$$

Etudions la variation de q en fonction de T

La dérivée de la fonction q par rapport à la température est

$$\frac{d q}{d T} = - \alpha \left[2 \frac{d A}{d T} + T \frac{d^2 A}{d T^2} \right]$$

Pour étudier cette variation, il suffirait donc d'avoir des indications sur la variation de $\frac{\partial A}{\partial T}$ avec la température. Nous pouvons grâce aux résultats indiqués dans la littérature calculer une valeur moyenne de $\frac{\partial A}{\partial T}$ à la température ambiante.

Les résultats suivants ont été donnés pour un carbon-black (6)

α cal/g Λ ergs/cm²

acétone	28,6	71,0
benzène	32,7	81,1
α bromonaphtalène	25,1	89,2
sulfure de carbone	31,2	89,5
alcool éthylique	23,3	56
nitrobenzène	31,7	78,7

Nous pouvons écrire pour chaque liquide une relation analogue à celle qui s'applique à l'acétone

$$28,6 \times 4,2 \cdot 10^7 = \alpha \left(71,0 + 300 \frac{d\Lambda}{dT} \right)$$

Si nous supposons que $\frac{d\Lambda}{dT}$ est du

même ordre de grandeur pour tous les liquides, nous pouvons calculer α en considérant

$\frac{d\Lambda}{dT}$ comme une constante. Nous obtenons une valeur moyenne de α voisine de 1500 mètres carrés par gramme

Portons donc $\alpha = 1,5 \cdot 10^7$ dans l'équation, nous trouvons les valeurs suivantes de $\frac{d\Lambda}{dT}$

acétone	+ 0,03
benzène	+ 0,034
α bromonaphtalène	- 0,063
sulfure de carbone	- 0,007
alcool	+ 0,03
nitrobenzène	+ 0,033

Mettons à part les cas du sulfure de carbone, dont l'extrême volatilité rend l'emploi difficile et l' α bromonaphtalène dont la grande viscosité peut gêner la pénétration, les autres résultats sont remarquablement voisins.

La valeur de $\frac{d\Lambda}{dT}$ aux environs de la température ambiante est donc de l'ordre de quelques centièmes. Autrement dit, une augmentation de température de 10° produirait une augmentation de la tension d'adhérence de l'ordre de 0,3 si la courbe est une droite dans cet intervalle, soit à peu près 0,5 %. La chaleur de mouillage varierait d'environ 0,1 cal.g dans le même intervalle de température.

Ces pourcentages théoriques sont évidemment insuffisants, mais ils montrent déjà que la variation de mouillabilité du carbon-black est faible aux environs de la température ambiante.

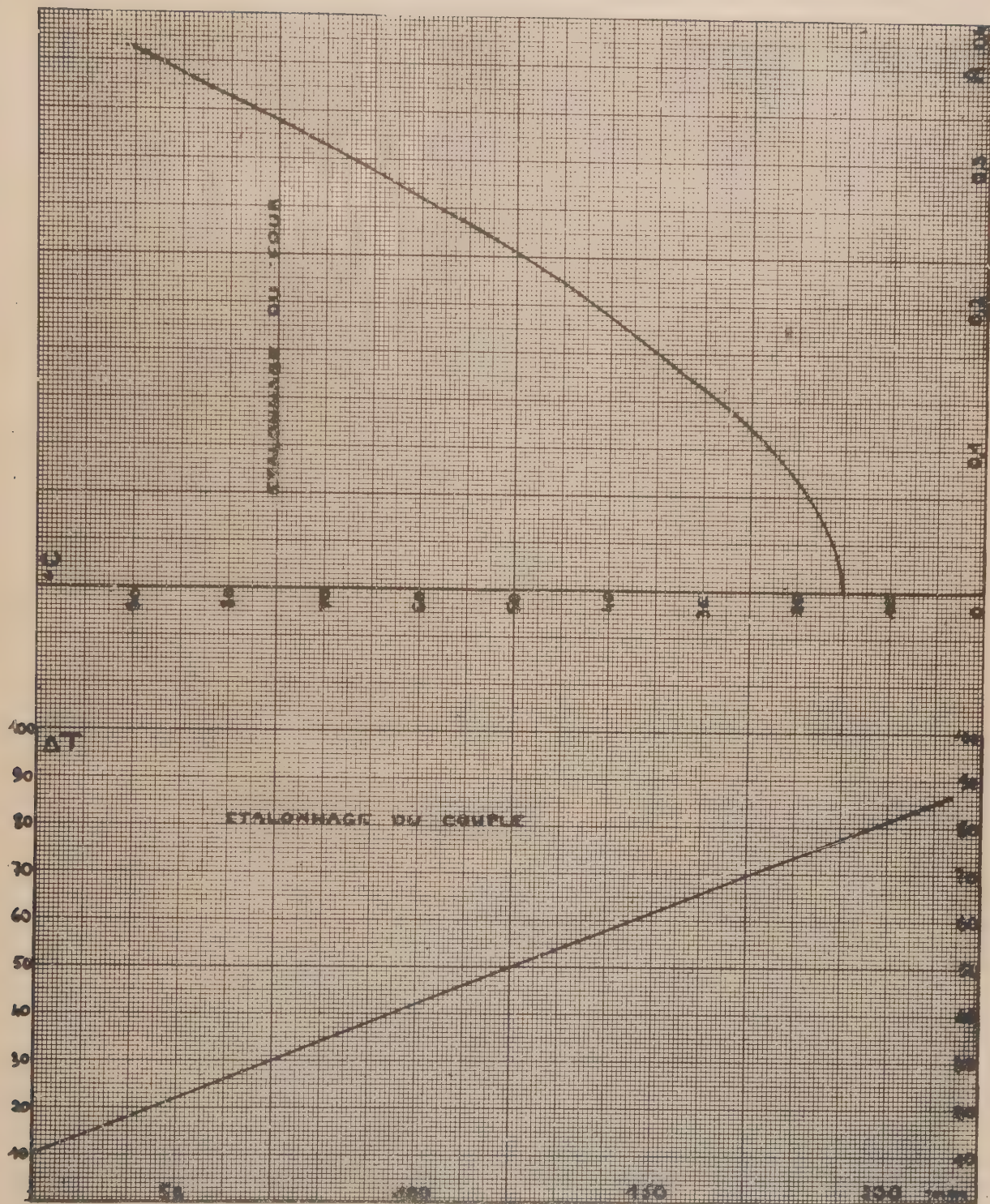
2°) La variation de la chaleur de mouillage en fonction de la température a été étudiée par ILLIN et KISSELEW (52). Ils ont trouvé dans la grande majorité des cas que la chaleur de mouillage était plus faible aux environs de 60° C. qu'à la température ordinaire. D'une façon générale la diminution est assez faible et reste de l'ordre de 10 %.

La dérivée $\frac{d\Lambda}{dT}$ deviendrait donc négative.

B) VARIATION DE LA TENSION D'ADHERENCE AVEC LA TEMPERATURE.

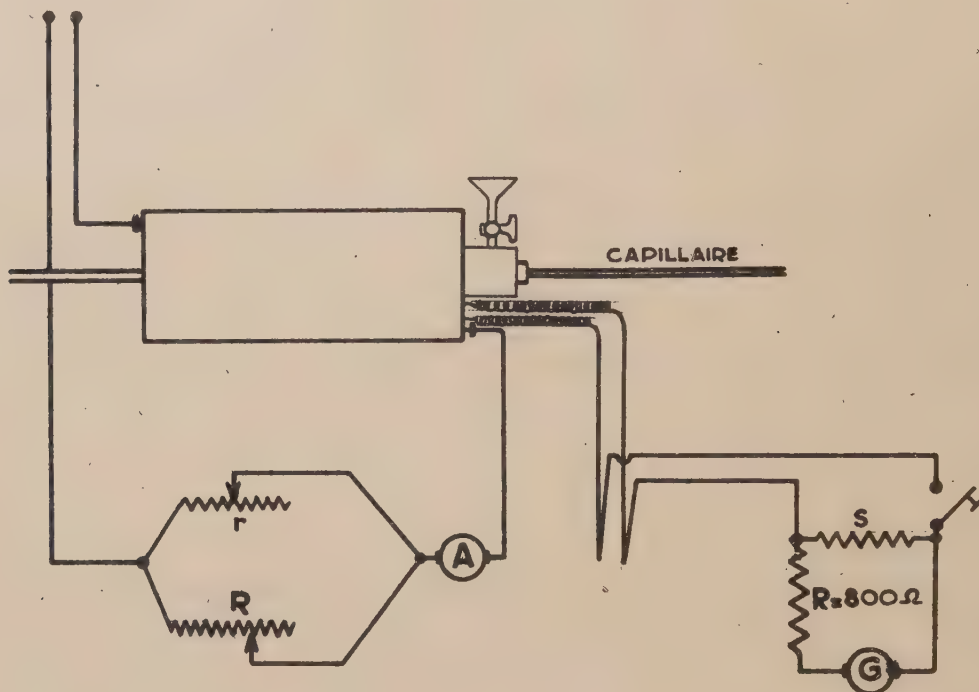
1°) La cellule de BARTELL est logée dans un petit four électrique à résistance étalonné en introduisant un thermomètre dans la cellule et en construisant la courbe de variation de la température en fonction de l'intensité du courant. (courbe 11).

Cette intensité est réglable au moyen de deux rhéostats montés en parallèle, ce qui permet de porter le four à la température désirée; le laiton de la cellule est bon conducteur, mais le gâteau de poudre a une conductibilité très faible et il faut attendre plu-



sieurs heures l'équilibre de température.

Cette température est vérifiée par un couple thermoélectrique lequel a été étalonné au préalable.



Nous avons dû recommencer plusieurs fois chaque mesure, les différences enregistrées étant de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure. Nous avons pu obtenir les courbes ci-jointes, qui présentent toutes un maximum (12).

2° Calcul de $\frac{dA}{dT}$

Pour chaque couple solide-liquide, la valeur de $\frac{dA}{dT}$ est donnée par $\frac{dA}{dT} = \lim_{\Delta T} \frac{\Delta P}{\Delta T} \cdot \frac{A}{P}$

ce qui donne les résultats suivants à la température de 20°

$$\text{TiO}_2 / \text{eau} \quad \frac{dA}{dT} = \frac{0,74 \times 72}{48,8 \times 10} = 0,11$$

$$\text{TiO}_2 / \text{benzène} \quad \frac{dA}{dT} = \frac{0,75 \times 29}{24,3 \times 10} = 0,09$$

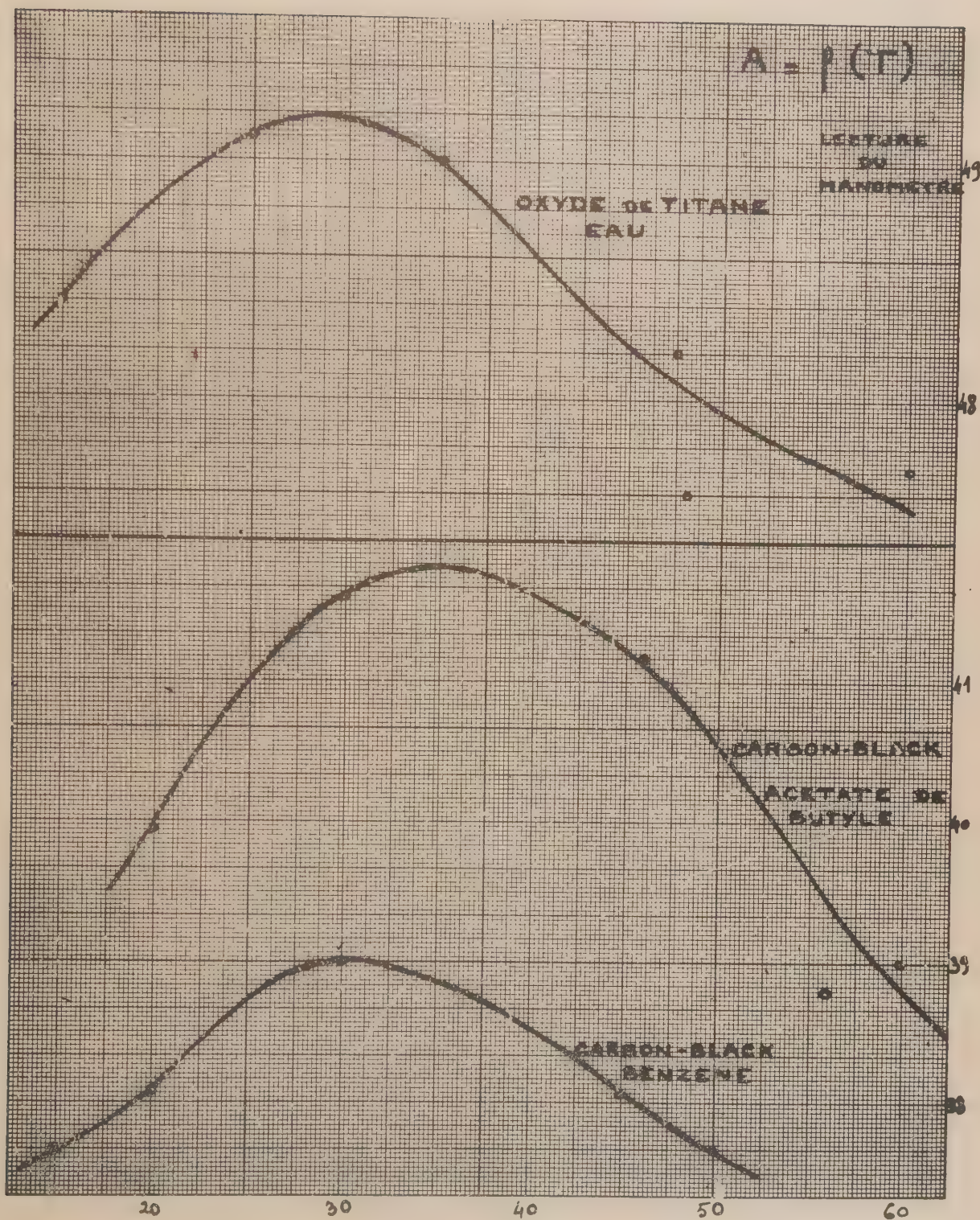
$$\text{carbon-black /} \\ \text{acétate de butyle} \quad \frac{dA}{dT} = \frac{1,76 \times 25}{39,9 \times 10} = 0,11$$

$$\text{carbon-black /} \\ \text{benzène} \quad \frac{dA}{dT} = \frac{0,93 \times 33,7}{38,1 \times 10} = 0,08$$

Ces valeurs sont supérieures à celles qu'on peut atteindre par la théorie. Mais les valeurs de la tension d'adhérence données page 48 nous paraissent très élevées puisqu'elles correspondent, quel que soit le liquide, à des constantes d'adhérence supérieure à 1.

3°) Analyse théorique des résultats.
représentant les deux fonctions

Chaque courbe est le résultante des courbes
 $\sigma_1 = f(T)$ et $\cos \theta$



D'après les travaux déjà anciens de "EOTVOS", la variation de la tension superficielle en fonction de la température pour les liquides non associés serait de la forme

$$\sigma = \frac{k}{\sqrt{3}} (T_c - T)$$

où v est le volume moléculaire et $k \sim 2,12$. Les travaux plus récents effectués par METZGER (58) donnent une loi différente.

$$\sigma = \frac{U \cdot N^{\frac{2}{3}} (1 - \theta^2)}{(\sqrt{3} - 1)^2}$$

où U est l'énergie interne d'une molécule au zéro absolu

N le nombre d'AVOGADRO

θ la température réduite $\frac{T}{T_c}$

v le volume molaire

1 est une constante qui fait intervenir la racine cubique de v et la racine carrée de σ pour deux températures données.

La courbe représentant σ en fonction de la température est très voisine d'une droite avec la première formule et possède une courbure très faible dans le second cas. Elle est décroissante et ne présente pas de maximum. La valeur de l'angle de raccordement est donc variable avec la température. Il est possible de décomposer la courbe

$\text{Log } A = f(T)$ en une somme de deux courbes $\text{Log } \sigma = g(T)$

et $\text{Log } \cos \theta = h(T)$

sur un papier semi-logarithmique (13). On peut s'apercevoir ainsi que l'angle de raccordement passe par une valeur minima pour une température voisine de 30°C .

Si l'on admet que l'équation de YOUNG n'est pas vérifiée, pour la raison que les valeurs trouvées pour $\cos \theta$ sont souvent plus grandes que 1, on peut affirmer malgré tout que la tension superficielle du solide ou la tension interfaciale solide-liquide, ou les deux à la fois, passent par un maximum.

C) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE COEFFICIENT D'IMBIBITION.

L'appareil de mesure est introduit dans un thermostat constitué par une cuve parallélépipédique dont une des parois est en verre. Le chauffage est assuré par une résistance électrique dont le fonctionnement est commandé par un thermomètre à contact et un interrupteur à mercure. L'eau du thermostat est constamment brassée par une hélice mue par un petit moteur électrique. La température est constante à $1/10$ degré près.

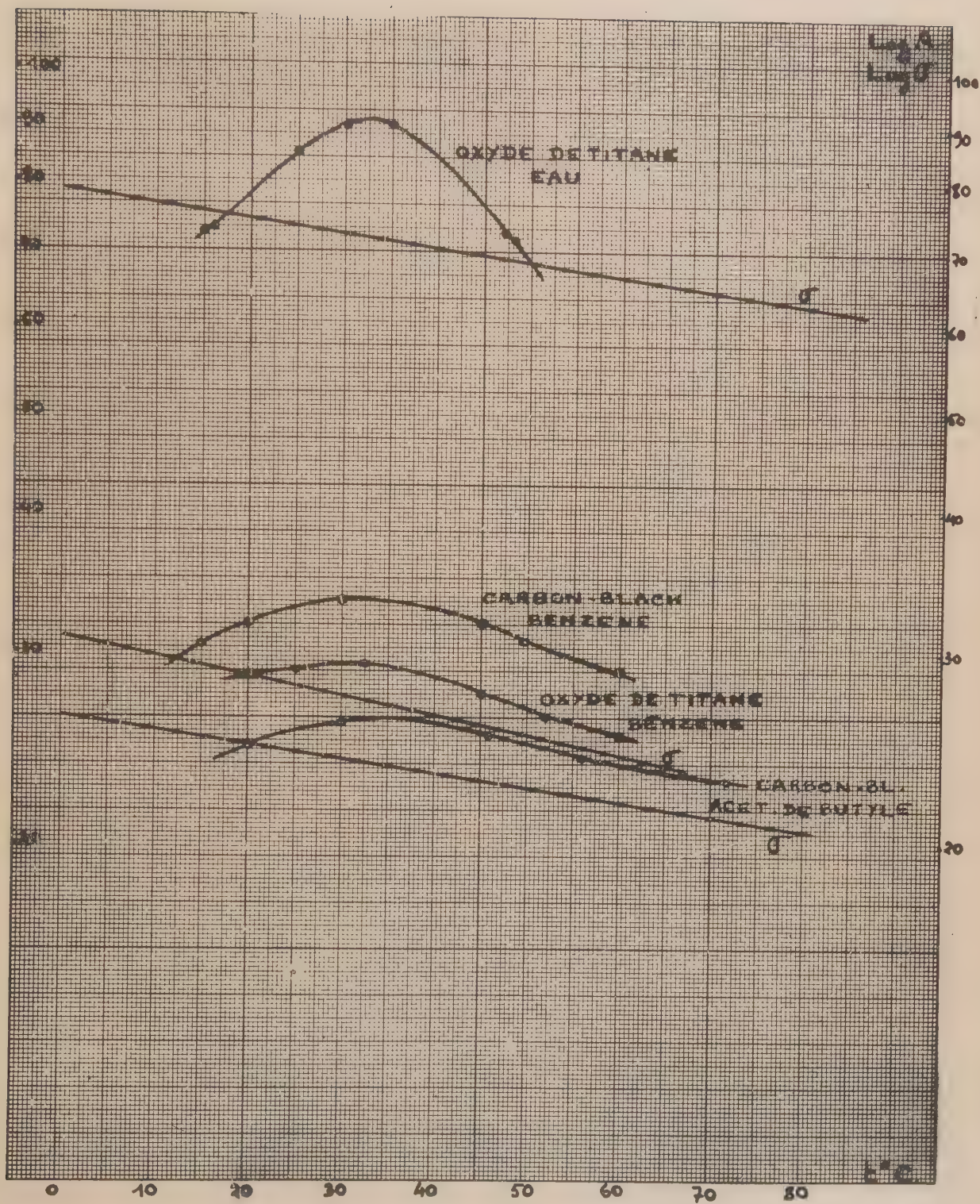
La cellule emplie de poudre est placée dans le thermostat plusieurs heures avant la mesure ainsi qu'un flacon du liquide à étudier.

La mesure du coefficient d'imbibition est effectuée à plusieurs températures successives.

La variation de I_{s1} est la résultante des variations de σ, η et $\cos \theta$ en fonction de la température. Elle donne des courbes telles que celles tracées sur le graphique 14. Cellées-ci sont d'abord croissantes avec une pente assez forte puis la pente diminue vers 30°C .

Dans les limites de température où le phénomène a été étudié, la variation de viscosité des liquides en fonction de la température a pu être traduite par les équations

$$\eta = A e^{\frac{B}{RT}} \quad \text{pour les liquides non associés}$$



et $\eta = T \left(A_e \frac{B}{T} + C_e \frac{D}{T} \right)$ pour les liquides associés (DOUGLAS (34)).

Dans le cas particulier de l'eau, les coefficients sont les suivants :

$$A = 3,1 \cdot 10^{-11}$$

$$C = 0,78 \cdot 10^{-8}$$

$$B = 3763$$

$$D = 1620$$

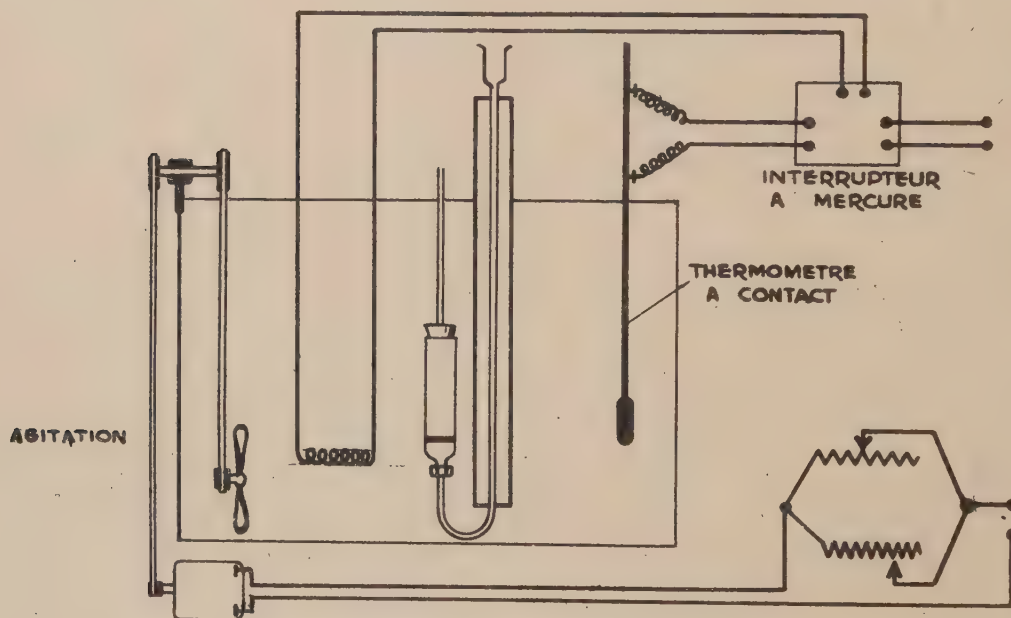
Nous pouvons construire les courbes

$$\sigma = f(T), \quad \cos \theta = g(T)$$

indiquées précédemment et $\eta = h(T)$ Ensuite sur papier semi-logarithmique, il est facile d'obtenir les courbes $\text{Log } \sigma = f'(T)$

$$\text{Log } \cos \theta = g'(T)$$

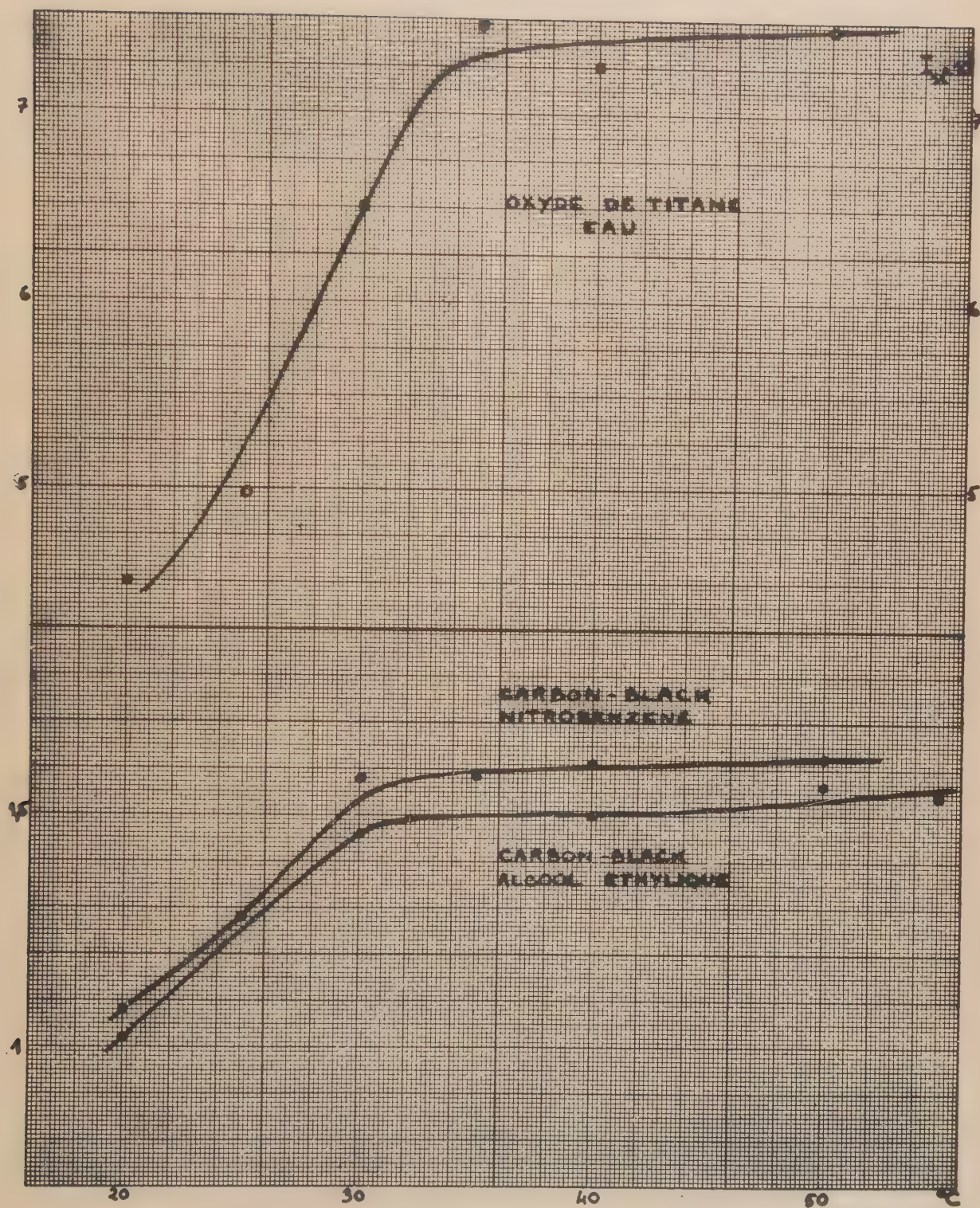
$$\text{et } -\text{Log } \eta = h'(T)$$



Par addition des ordonnées pour chaque température, nous avons une courbe résultante

$$\text{Log } \sigma + \text{Log } \cos \theta - \text{Log } \eta = \text{Log } \frac{\sigma \cos \theta}{\eta} = F'(T)$$

La courbe $\frac{\sigma \cos \theta}{\eta} = F(T)$ que l'on peut en déduire est à un facteur près la courbe de variation du coefficient d'imbibition en fonction de la température (courbe 15) .



Dans le cas d'un liquide non associé, l'équation donnant I_{sl} en fonction de T est

$$I_{sl} = a \frac{\sigma T (\cos \theta) T}{\eta T}$$

soit

$$I_{sl} = a \frac{\frac{k}{v^{2/3}} (T_c - T) (\cos \theta) T}{A e^{B/RT}}$$

Log

$$I_{sl} = \text{Log } C + \text{Log } (T_c - T) + \text{Log } (\cos \theta) T - \frac{B}{RT}$$

$$\frac{d \text{Log } I_{sl}}{dT} = - \frac{1}{T_c - T} + \frac{(\cos \theta)' T}{(\cos \theta) T} + \frac{B}{2RT^2} + \text{Cte}$$

D'où

$$\frac{d I_{sl}}{dT} = e^{\frac{B}{RT}} \left[(T_c - T) \frac{(B (\cos \theta) T)}{2 RT^2} + (\cos \theta)'_T - (\cos \theta)_T \right]$$

L'étude de la courbe est donc assez compliquée.

Cependant, on peut constater que la dérivée ne s'annule pas entre le zéro absolu et la température critique, ce qui est en accord avec la forme de courbe que nous avons trouvée.

D) COMPARAISON DES RESULTATS.

Dans le domaine que nous avons étudié, les résultats expérimentaux relatifs à la variation du coefficient d'imbibition et de la tension d'adhérence en fonction de la température sont concordants.

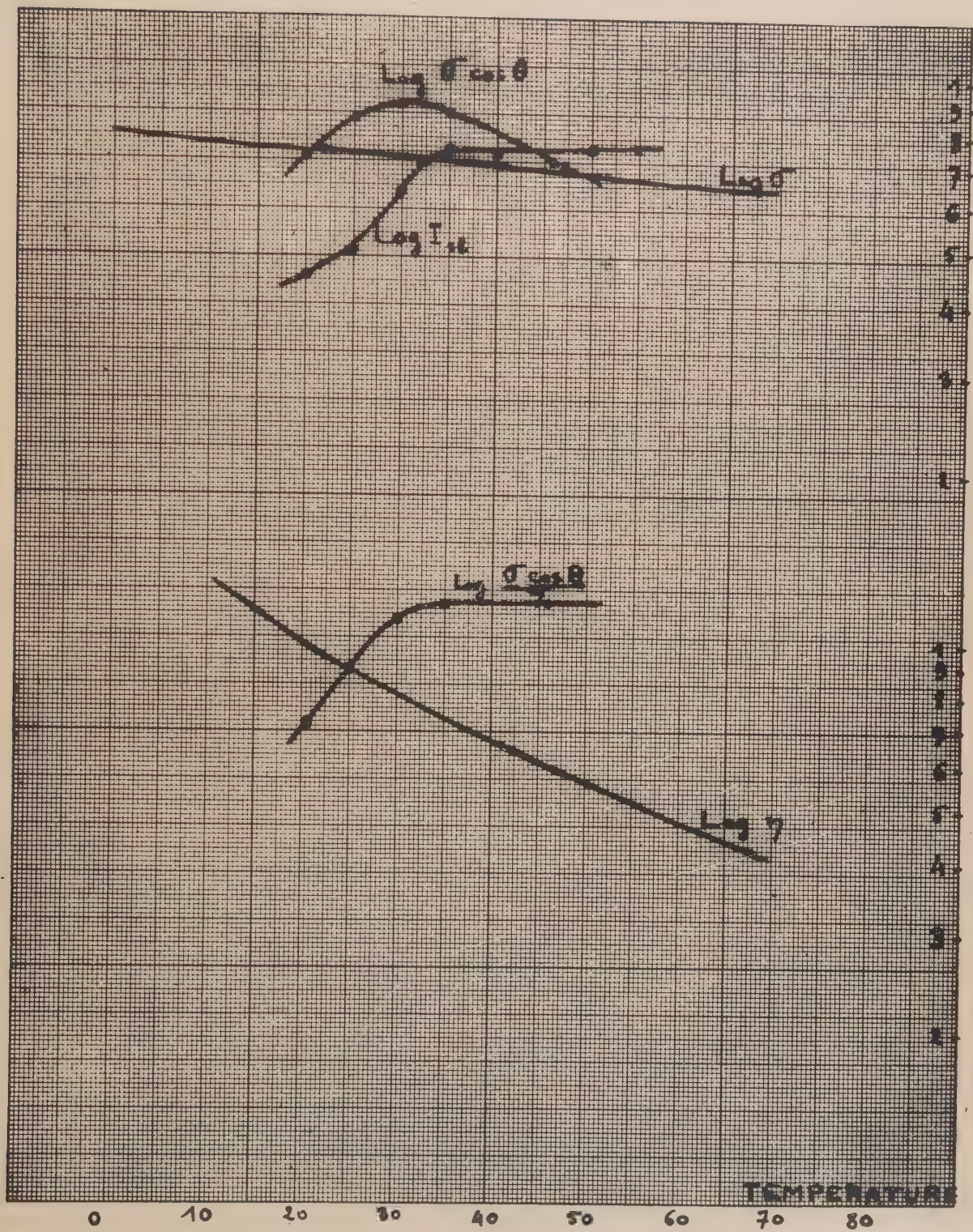
La tension d'adhérence d'un liquide sur un solide pulvérulent possède une valeur maxima pour une température qui dépend du couple solide-liquide observé. Le coefficient d'imbibition donne une courbe dont la dérivée est plus élevée en tous les points, du fait de l'abaissement de viscosité en fonction de la température. Il existe dans la courbe une brusque diminution de la dérivée pour une température correspondant à peu près au maximum de tension d'adhérence.

La rapidité de mouillage augmente donc avec la température, rapidement au début et plus lentement ensuite.

Une application de ces résultats pourrait être faite au broyage des peintures. Ce broyage consiste à mettre en contact des grains de pigment et le liant constitué par un mélange de liquides, soit entre deux cylindres, soit entre les billes d'un broyeur à boulets.

Il se produit une série de frictions et de pressions qui accélèrent la pénétration du liquide dans les agglomérats de particules.

D'après nos résultats, l'enrobage des grains de pigment ne sera pas meilleur si on élève la température, mais la rapidité de pénétration du liant entre les particules sera plus élevée. Cependant le gain de temps ne doit pas être assez élevé pour compenser des pertes telles que l'énergie thermique utilisée et l'évaporation des solvants s'il y en a dans la pâte de broyage.



ÉTUDE DES MÉLANGES BINAIRES

A) COMPORTEMENT DE DEUX LIQUIDES NON MISCIBLES.

Avant d'examiner le cas des mélanges de liquides, examinons le phénomène qui se produit au contact de deux liquides dans un bloc de poudre.

Une fois la poudre complètement imprégnée d'un premier liquide, on vide le tube de mesure. Puis on introduit un second liquide. Lorsque celui-ci arrive au contact de la poudre déjà mouillée, il se forme une interface liquide 1 / liquide 2 et une interface liquide 2/solide. Si la tension d'adhérence du liquide 2 est supérieure à celle du liquide 1, la surface de séparation des deux liquides se déplace. A l'instant t , l'interface liquide 1/liquide 2 est située à la distance l' du point de départ. Si la longueur totale du bloc de poudre est a , la loi d'écoulement s'écrit :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{W m^2}{5 [\eta_2 l' + \eta_1 (a - l')] } s' P_{12}$$

La pression de déplacement P_{12} est donnée par l'équation :

$$P_{12} = \frac{2 \sigma_{12} \cos \theta_{s12}}{R}$$

où σ_{12} est la tension interfaciale liquide 1/liquide 2.
D'où

$$\frac{dV}{dt} = \frac{2 W m^2 s' \sigma_{12} \cos \theta_{s12}}{5 [(\eta_2 - \eta_1) l' + \eta_1 a] R}$$

$$\frac{sd l}{dt} = \frac{2 W m^2 \sigma_{12} \cos \theta_{s12} \cdot s'}{5 [(\eta_2 - \eta_1) \frac{s}{W s'} l + \eta_1 a] R}$$

$$t = \frac{5 R s}{4 W m^2 s' \sigma_{12} \cos \theta_{s12}} \left[\int_0^{l'} \frac{\eta_2 - \eta_1}{W s'} s' l dl + \int_0^1 \eta_1 a dl \right] \quad t = \frac{5 R s}{4 W m^2 s' \sigma_{12} \cos \theta_{s12}} \left[(\eta_2 - \eta_1) \frac{s}{W s'} l^2 + 2 \eta_1 a l \right]$$

La courbe est donc encore une parabole, mais celle-ci peut devenir très voisine d'une droite si la différence des viscosités η_1 et η_2 est faible.

C'est ce qui se produit pour le déplacement du benzène par l'eau dans l'oxyde de titane par exemple. La loi de pénétration devient alors :

$$l = \frac{2 W m^2 s' \sigma_{12} \cos \theta s_{12} t}{5 a R s \eta_1}$$

D'où

$$D l_1 l_2 = \frac{2}{5} \frac{W m^2}{R} \frac{\sigma_{12} \cos \theta s_{12}}{\eta_1}$$

C'est ce que nous appellerons le coefficient de déplacement de l_1 par l_2 .

Etude des courbes de déplacement (courbes 16)

Suivant les valeurs des viscosités, les courbes de déplacement ont des allures différentes. En effet, le coefficient $\eta_2 - \eta_1$ change de signe.

Il y a trois formes de courbes possibles :

- la droite de déplacement si $\eta_1 = \eta_2$
- la branche de parabole à concavité tournée vers l'axe des ordonnées pour $\eta_1 > \eta_2$
- la branche de parabole à concavité tournée vers l'axe des abscisses pour $\eta_1 < \eta_2$

La pente à l'origine est déterminée par la pression de déplacement.

Entre des liquides ayant la même tension d'adhérence pour le solide considéré, il y a avantage à employer pour le déplacement un liquide dont la viscosité est plus faible que celle du liquide déplacé. En effet, la pente à l'origine est la même et la dérivée croît plus vite.

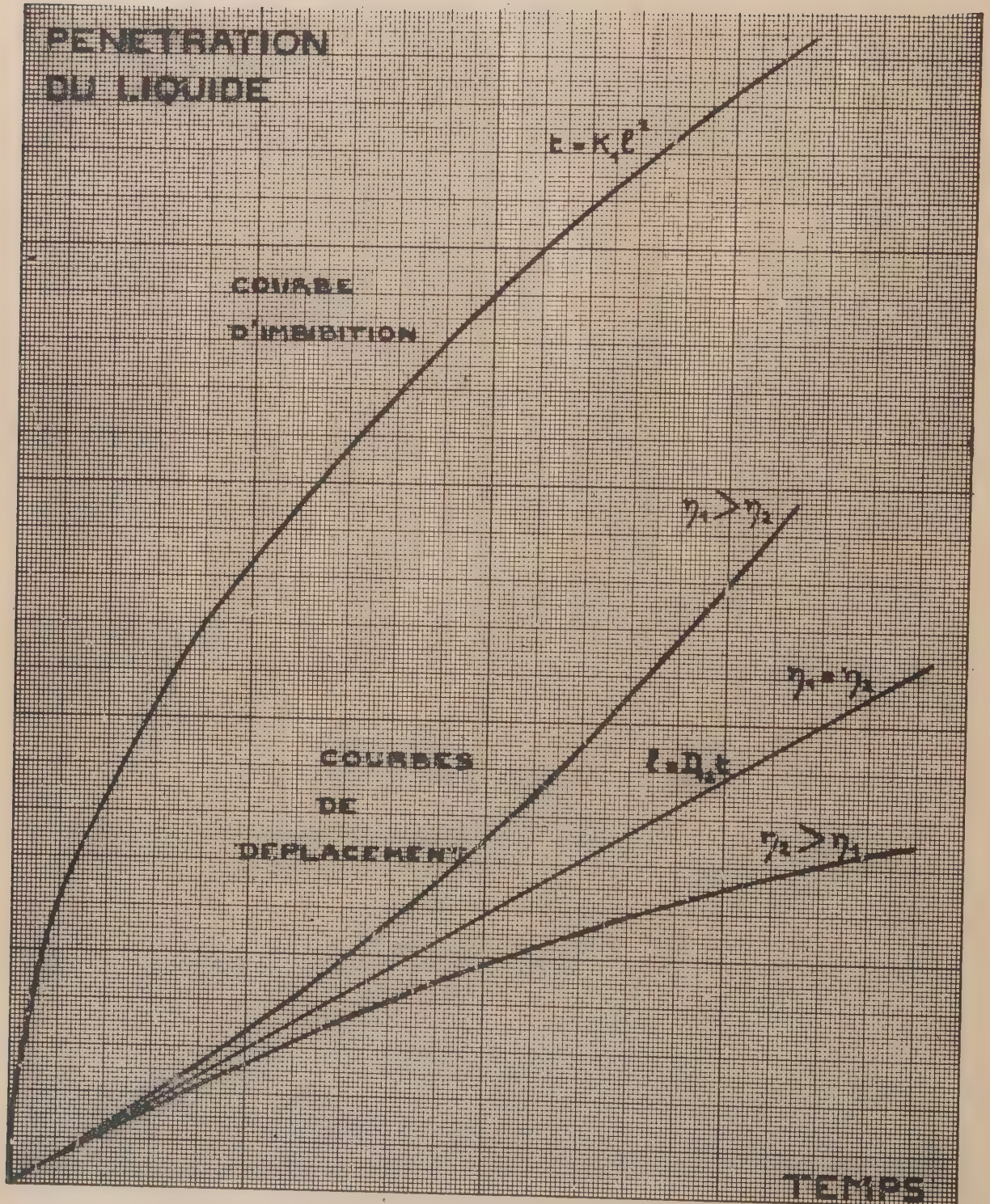
B) CHROMATOGRAPHIE DANS LES POUDRES PIGMENTAIRES.

Quand il s'agit d'un mélange de liquides, on pourrait penser que l'absorption d'un des liquides par la surface des particules solides est plus forte et que l'un des constituants progresse plus vite que l'autre. Par conséquent, la concentration d'un mélange liquide pourrait varier en fonction de la distance parcourue.

S'il se réalisait ainsi une chromatographie dans le mouillage des poudres, l'interprétation des courbes d'imbibition serait rendue délicate pour des mélanges de liquides. Avant de commencer à étudier la loi de pénétration, nous avons essayé d'établir un certain nombre d'isothermes d'absorption.

Pour effectuer les mesures, nous avons préparé des mélanges de deux liquides en proportions connues. Ensuite, nous mesurons le coefficient d'imbibition en faisant pénétrer le liquide dans le bloc de poudre. Dès qu'il est arrivé à l'extrémité, on démonte l'appareil, puis rapidement on fait sortir le gâteau de pigment dans lequel on découpe un certain nombre de pastilles.

Chacune de ces pastilles est donc imprégnée d'un liquide dont il faut déterminer la composition.



Il suffit pour cela de mesurer l'indice de réfraction du mélange et de reporter l'indice obtenu sur la courbe d'étalonnage établie avec des mélanges de proportions connues. Cette courbe d'étalonnage est pratiquement une droite joignant les indices de réfraction de chacun des liquides. On obtient la composition en pourcentage en volume.

Les mesures ont été effectuées avec un réfractomètre d'ABBE qui donne la quatrième décimale.

Ce réfractomètre a permis pour les études ultérieures de vérifier la composition exacte de mélanges effectués rapidement avec une simple éprouvette graduée.

Pour extraire le liquide de la poudre, il y a deux procédés possibles : compression du gâteau pour exprimer le liquide, puis filtration du liquide, ou bien distillation complète. Le second procédé a donné les meilleurs résultats.

L'appareil à distiller est composé d'un tube à essais court auquel est soudé un réfrigérant d'une dizaine de centimètres à courant d'eau rapide. Le liquide est reçu dans un petit tube à essais. Le chauffage est poursuivi jusqu'à ce qu'il ne passe plus de liquide. L'avantage de ce procédé est une assez faible évaporation en raison de la rapidité.

1°) Mélange alcool éthylique/acétate d'éthyle. (Tableau X)

Nous avons choisi deux liquides dont les tensions d'adhérence pour l'oxyde de titane sont assez voisines, celle de l'alcool étant la plus élevée. Par contre, leurs viscosités sont très différentes.

Les résultats suivants ont été enregistrés Etalonnage réfractométrique (courbe 17).

TABLEAU X

acétate d'éthyle	alcool	n
100	0	1,3767
90	10	1,3753
75	25	1,3739
50	50	1,3708
33	67	1,3689
25	75	1,3675
10	90	1,3663
0	100	1,3643

La dispersion des points nous indique que notre mesure de concentration est moins sensible que la mesure d'indice de réfraction.

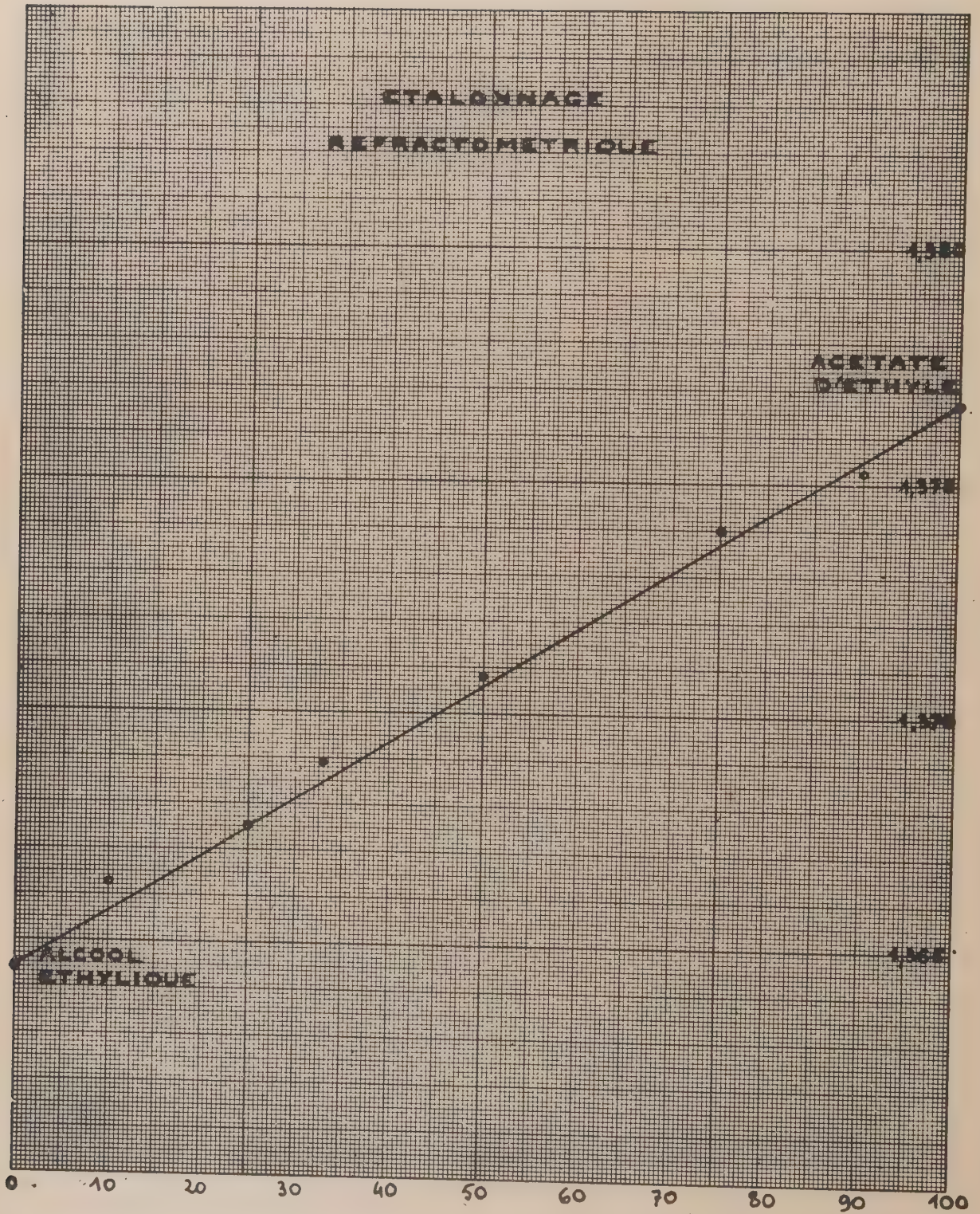
Etude des fractions : les fractions successives sont numérotées à partir de la base du bloc de poudre, c'est-à-dire dans le sens de progression du liquide. (Tableau XI)

Il apparaît donc que la concentration en alcool diminue par passage dans le bloc de poudre. L'alcool est donc absorbé préférentiellement à l'acétate d'éthyle. Il est à remarquer également que c'est le liquide dont la viscosité est la plus faible qui passe de préférence.

2°) Mélange benzène/acétate d'éthyle.

Nous avons choisi ce mélange parce que la différence de viscosité est à peu près la même que dans le cas précédent mais les pouvoirs mouillants varient en sens inverse. D'autre part, le benzène ne possède pas la polarité de l'alcool éthylique. Avec ce nouveau mélange, les résultats sont les suivants : (Tableau XII)

ETALONNAGE REFRACTOMETRIQUE



Etalonnage réfractométrique

TABLEAU XI

acétate d'éthyle	alcool	1		2		3	
		n	% ac. éth.	n	% ac. éth.	n	% ac. éth.
20	80	1,3676	20	1,3674	17	1,3674	17
46	54	1,3701	46	1,3702	47	1,3701	46
60	40	1,3718	60	1,3722	63	1,3725	65
75	25	1,3736	75	1,3740	77,5	1,3745	81

TABLEAU XII

acétate d'éthyle	benzène	n
100	0	1,3767
75	25	1,4079
50	50	1,4387
25	75	1,4725
0	100	1,5030

La précision sera meilleure que dans le cas précédent, l'échelle des indices étant plus étendue.

Etalonnage réfractométrique.

TABLEAU XIV

alcool	bromo- naphtalène	n
100	0	1,3643
80	20	1,4277
67	33	1,4687
50	50	1,5156
34	66	1,5642
0	100	1,659

Etude des Fractions. TABLEAU XIII

acétate d'éthyle	benzène	1		2		3	
		n	% ac. éth.	n	% ac. éth.	n	% ac. éth.
25	75	1,4701	25	1,4703	25	1,4701	25
53	47	1,4369	53	1,4372	53	1,4371	53
78	22	1,4039	78	1,4037	78	1,4040	78

Dans ce cas, la composition du liquide à la sortie est la même qu'à l'entrée dans le bloc de poudre. Par conséquent, et comme l'on pouvait s'y attendre, la viscosité des liquides n'intervient pas et seule la forte polarité de l'alcool peut expliquer son absorption et la baisse de concentration qui en résulte.

3°) Mélange alcool/α bromonaphtalène.

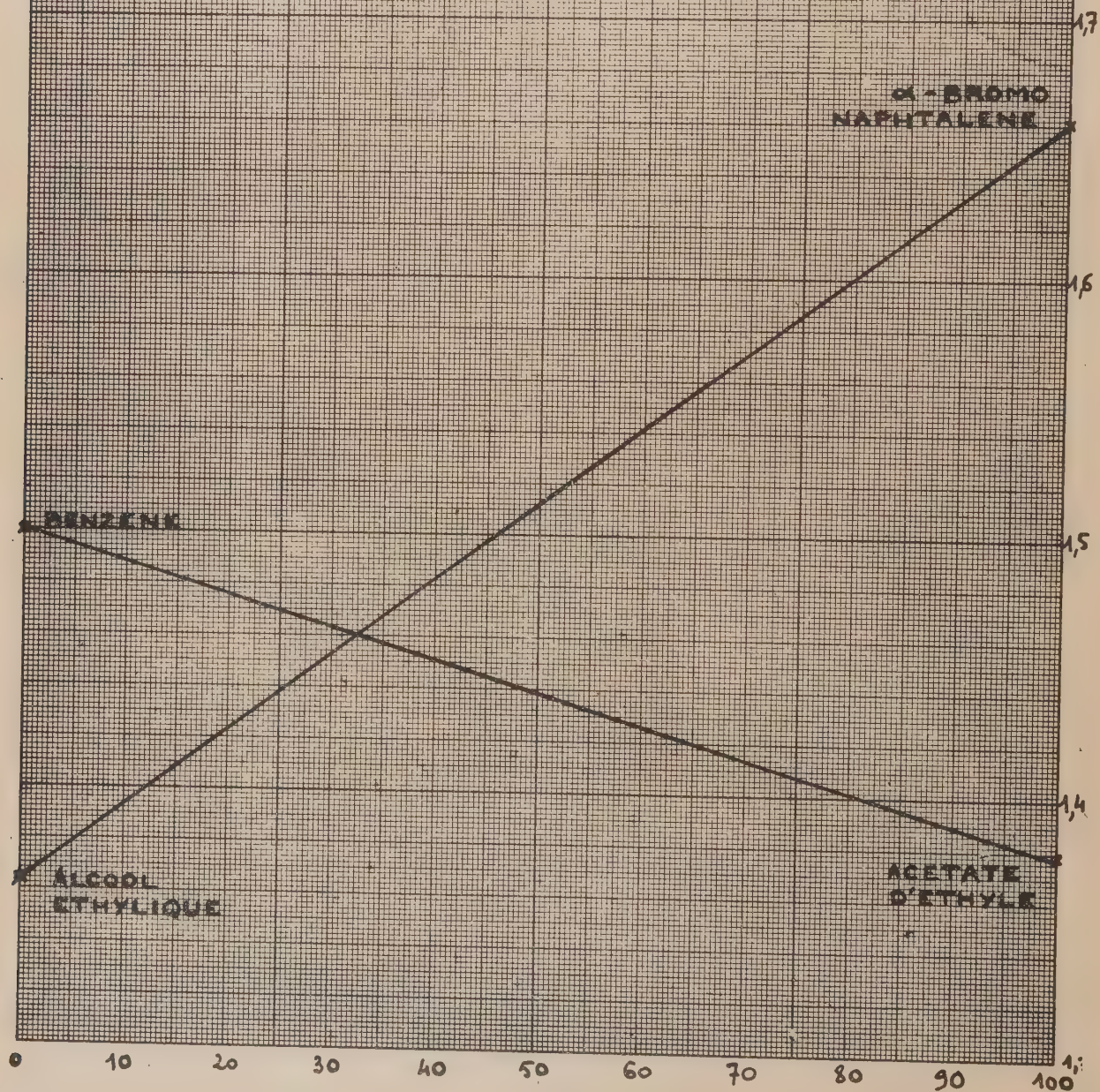
Nous avons choisi ce mélange pour vérifier que la différence de viscosité n'intervient pas. Ici, en effet, c'est l'alcool qui a la viscosité la plus faible. (Tableau XIV)
Les points s'alignent avec une bonne précision (Tableau XV)

Etude des fractions

TABLEAU XV

alcool éthylrique	bromo- naphtalène	1		2		3	
		n	% alcool éthyl.	n	% alcool éthyl.	n	% alcool éthyl.
74	26	1,4455	27,5	1,4454	27	1,4460	28
50	50	1,5152	51	1,5159	51,5	1,5165	52
25	75	1,5877	76	1,5878	76	1,5886	76,5

ETALONNAGE
REFRACTOMETRIQUE



Ici encore c'est l'alcool qui est absorbé plus fortement que l' α bromonaphtalène par l'oxyde de titane.

En résumé, l'absorption chromatographique existe dans les pigments, mais seulement pour des corps fortement polaires et pour le problème qui nous occupe, c'est-à-dire pour le mouillage, elle n'a aucune action sensible, puisque les distances à parcourir par les liquides sont toujours très faibles. Evidemment, l'absorption peut déterminer une chute du pouvoir mouillant d'une solution si le constituant dissous est en quantité inférieure à la quantité théorique absorbée par la surface de la poudre. Dans les colonnes de quelques centimètres employées pour les mesures de coefficient d'imbibition ou de tension d'adhérence, les variations de concentration ne troublent pas les mesures comme la forme des courbes d'imbibition nous le montrera plus loin.

Des mesures de surface spécifique des poudres par absorption effectuées d'autre part ont montré que le phénomène d'absorption sélective était extrêmement lent par rapport au phénomène de mouillage.

En effet, pour que la quantité de bleu de méthylène absorbée par des pigments comme l'oxyde de zing, les oxydes de titane forme rutile ou anatase, le carbon-black, le bleu de Prusse, etc, reste constante, il faut attendre environ 15 heures pour 1 décigramme de poudre dans une solution à 1 pour mille.

Par conséquent, les mesures du chapitre suivant ne sont pas faussées du fait de diminutions de concentration dans l'intervalle séparant les deux bases du cylindre de poudre.

C°) ETUDE DE LA VARIATION DU COEFFICIENT D'IMBIBITION EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU LIQUIDE.

La composition des mélanges binaires utilisée est contrôlée par leur indice de réfraction.

Pour chaque mélange, il faut construire la courbe d'imbibition et déterminer $\sqrt{K}$, puis $\sqrt{K}$, enfin I_{sl} . La droite qui joint les points I_{s11} , et I_{s12} a pour équation

$$I_{sl} = \frac{4}{5} \frac{R}{W^2 m^2} \left(\frac{\sigma_1 \cos \theta_1}{\eta_1} x_1 + \frac{\sigma_2 \cos \theta_2}{\eta_2} x_2 \right)$$

x_1 et x_2 étant les fractions en volume des liquides 1 et 2.

$$x_1 + x_2 = 1$$

Appelons Γ le nombre de moles de liquide absorbées par centimètre carré de surface solide, c'est-à-dire l'inverse de l'aire molaire.

Par cm^3 du bloc de poudre, ce nombre de moles devient $\Gamma \frac{W}{m}$. Dans 1 cm^3 de poudre, le liquide occupe un volume W , donc la diminution de concentration du liquide est $\frac{\Gamma}{m}$ moles/ cm^3 soit $\frac{\Gamma}{m} \frac{M}{d}$ en fraction en volume

A l'instant t , la concentration du mélange en constituant n° 1 est :

$$x_1 = \frac{\Gamma_1}{m} \frac{M_1}{d_1} sl$$

D'où

$$I_{sl} = \frac{4}{5} \frac{R}{w^2 m^2} \left[\frac{\sigma_1 \cos \theta_1}{\eta_1} \left(x_1 - \frac{\Gamma_1 M_1}{m d_1} s_1 \right) + \frac{\sigma_2 \cos \theta_2}{\eta_2} \left(x_2 - \frac{\Gamma_2 M_2}{m d_2} s_1 \right) \right]$$

On trouve donc théoriquement pour un liquide de composition x_1 x_2 une loi d'imbibition qui n'est plus de la forme

$$t = K l^2$$

Ce résultat est en contradiction avec les courbes expérimentales. Les paraboles sont en effet parfaites, ce qui prouve que l'absorption ne fait pas varier suffisamment la concentration pour entraîner une variation du coefficient d'imbibition importante au cours de la mesure.

Si les courbes $I_{sl} = f(c)$ ne sont pas des droites, c'est donc parce que le coefficient d'imbibition n'est pas une propriété additive.

Les courbes obtenues sont de deux types :

1°) Courbes situées au-dessus de la droite I_{sl1} I_{sl2} . La courbure est négative et la courbe peut présenter un maximum. Nous avons obtenu ce type de courbe dans la plupart des cas étudiés.

Considérons au contact de l'oxyde de titane les mélanges suivants :

a) les mélanges benzène-nitrobenzène

Ces deux liquides sont des mouillants médiocres pour l'oxyde de titane. D'autre part, l'un des deux seulement possède une molécule polaire. Leurs viscosités sont très différentes et par conséquent leurs coefficients d'imbibition aussi. La précision de la courbe 19 traduisant la variation de I_{sl} suivant la composition du mélange est donc bonne.

b) les mélanges alcool-acétate d'éthyle.

Des deux liquides, l'acétate d'éthyle possède le coefficient d'imbibition le plus élevé, ceci étant dû en grande partie à sa faible viscosité. La polarité de l'alcool est plus forte que celle de l'acétate d'éthyle.

La courbe de ces mélanges a encore une bonne précision. (19).

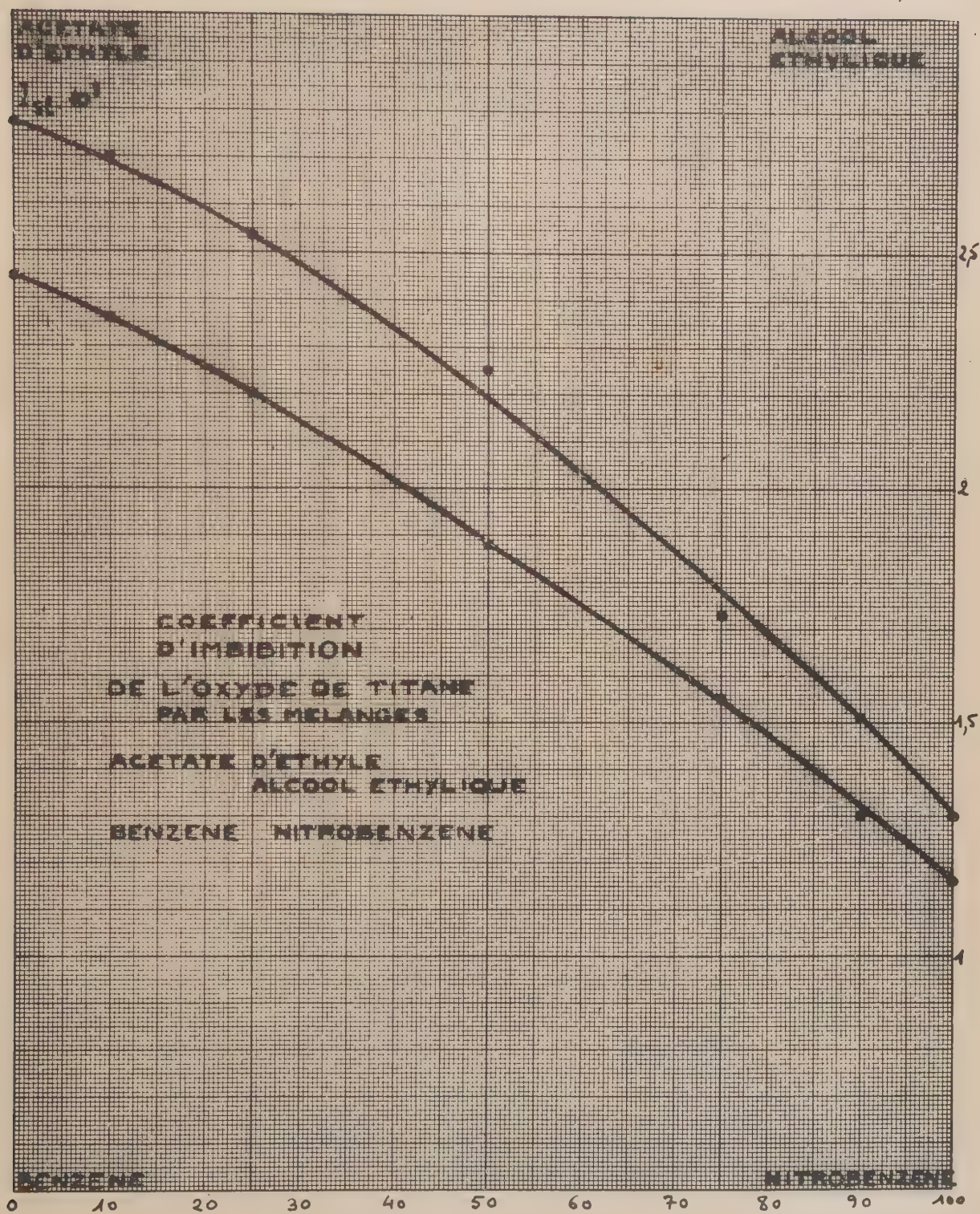
c) les mélanges benzène-acétate d'éthyle.

En remplaçant l'alcool éthylique par le benzène dont la viscosité est plus faible et la tension d'adhérence également, on n'obtient pas de modification de la forme de la courbe par rapport à la précédente (20).

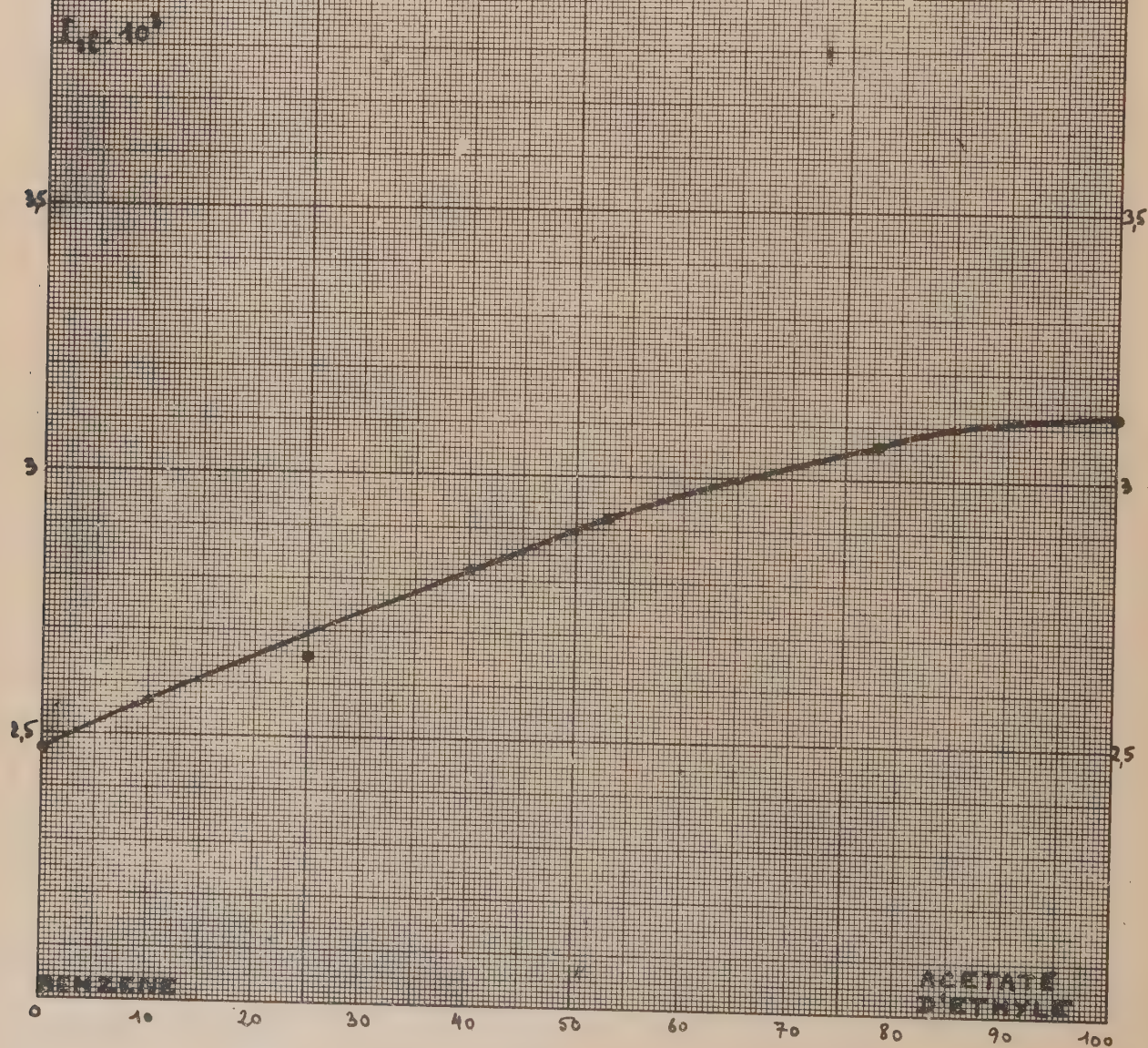
Pour le carbon-black, nous avons étudié : le mélange benzène-alcool éthylique. Nous avons ainsi fait varier les conditions en employant un liquide polaire qui mouille plus mal que le liquide non-polaire. La courbe est du même type (courbe 21).

Revenons à l'oxyde de titane. En présence du mélange d'un solvant avec un liquide mouillant bien et dont la viscosité est élevée, la courbe passe par un maximum pour les faibles concentrations. Autrement dit, l'augmentation de tension d'adhérence par rapport à celle du solvant pur est supérieure à la diminution de coefficient d'imbibition due à la viscosité.

Cette loi intervient dans la détermination de la quantité optima d'agent mouillant à employer (courbe 22).



COEFFICIENT D'IMBIBITION
DE L'OXYDE DE TITANE PAR
LES MELANGES
BENZENE ACETATE D'ETHYLE



2°) Courbes situées au-dessous de la droite I_{s11} I_{s12}

Nous n'avons rencontré dans cette catégorie que des courbes à minimum. La poudre employée est l'oxyde de titane en présence des mélanges α bromonaphtalène-alcool éthylique. Etant donné l'écart important qui existe entre les coefficients d'imbibition de ces deux liquides, la précision est bonne. Les deux corps possèdent une polarité qui n'est pas négligeable; celle de l'alcool éthylique étant la plus élevée.

Le minimum correspond à un mélange de 70 % d' α bromonaphtalène et 30 % d'alcool (courbe 23).

Les mélanges eau-alcool éthylique donnent les résultats suivants :

La viscosité des deux liquides est à peu près la même, mais les tensions d'adhérence pour l'oxyde de titane sont très différentes. La courbe présente un minimum beaucoup plus étalé que le précédent. Le minimum est placé du côté des solutions riches en alcool. Il correspond à un mélange de 65 % d'alcool éthylique et 35 % d'eau (courbe 24).

Un cas reste douteux en raison de la faible différence entre les coefficients d'imbibition des liquides purs. C'est celui des mélanges éther-chloroforme sur le carbon-black. La courbe est très voisine de la droite I_{s11} I_{s12} . Elle paraît cependant être située légèrement en-dessous (courbe 25).

D) INTERPRETATION DES RESULTATS.

Le coefficient d'imbibition d'un mélange de deux liquides est une grandeur résultante de plusieurs facteurs. Les variables sont la viscosité et la tension d'adhérence. On peut encore décomposer la tension d'adhérence en deux variables : la tension superficielle du liquide et la constante d'adhérence K_{sl} qui dans certains cas est égale au cosinus de l'angle de raccordement.

Rappelons la formule :

$$I_{slc} = \frac{K_{slc} \sigma_{lc}}{\eta_c} \times c^{te}$$

Il est certain que l'association propre de chaque liquide et l'association mutuelle des deux liquides a une influence très importante sur la viscosité et la tension superficielle de leurs mélanges. Des théories récentes proposent des lois traduisant la variation de ces deux grandeurs physiques en fonction de la composition des mélanges. En particulier, PANCHENKOV (61) traite de la viscosité, et les deux thermodynamiciens DEFAY et FRIGOGINE (32) présentent une théorie de la tension superficielle qui permet les calculs de tension superficielle des mélanges.

Nous leur avons emprunté quelques résultats et recueilli les autres dans nos expériences personnelles.

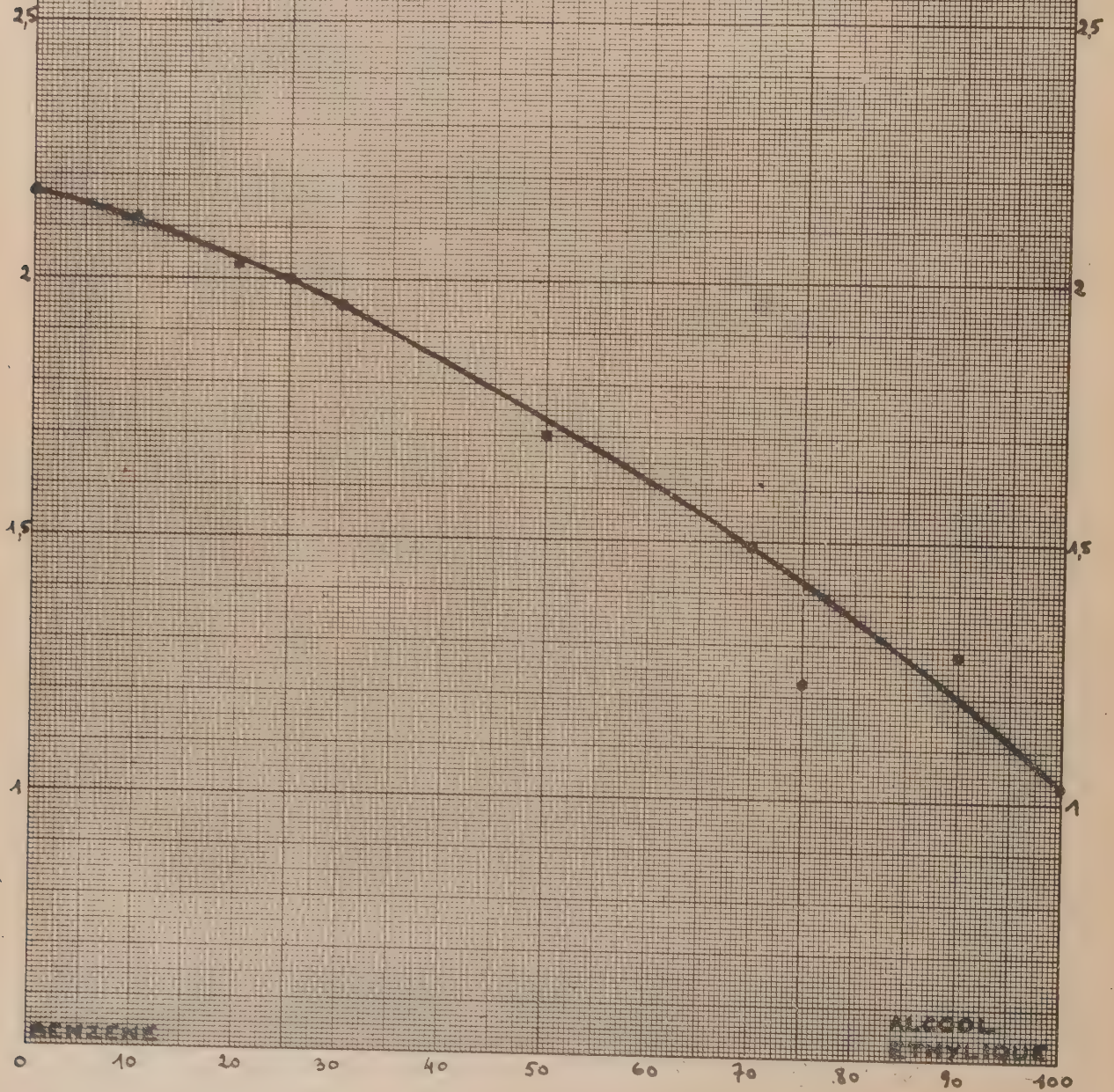
Prenons quelques exemples :

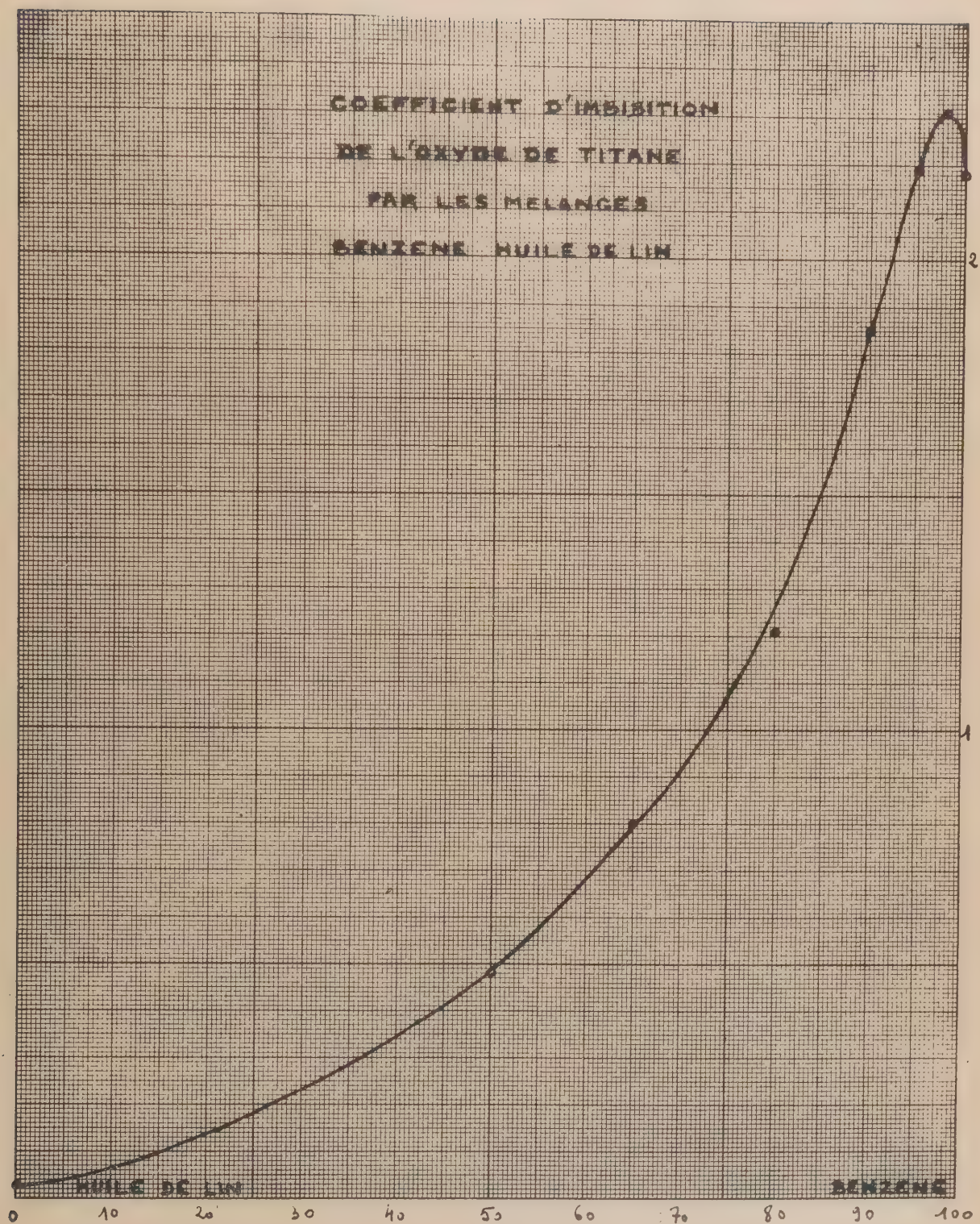
1°) Système oxyde de titane/benzène/ acétate d'éthyle.

Les courbes de variation de $\text{Log } \sigma$ et de $\text{Log } \frac{1}{\eta}$ sont tracées sur papier semi-logarithmique (courbe 26).

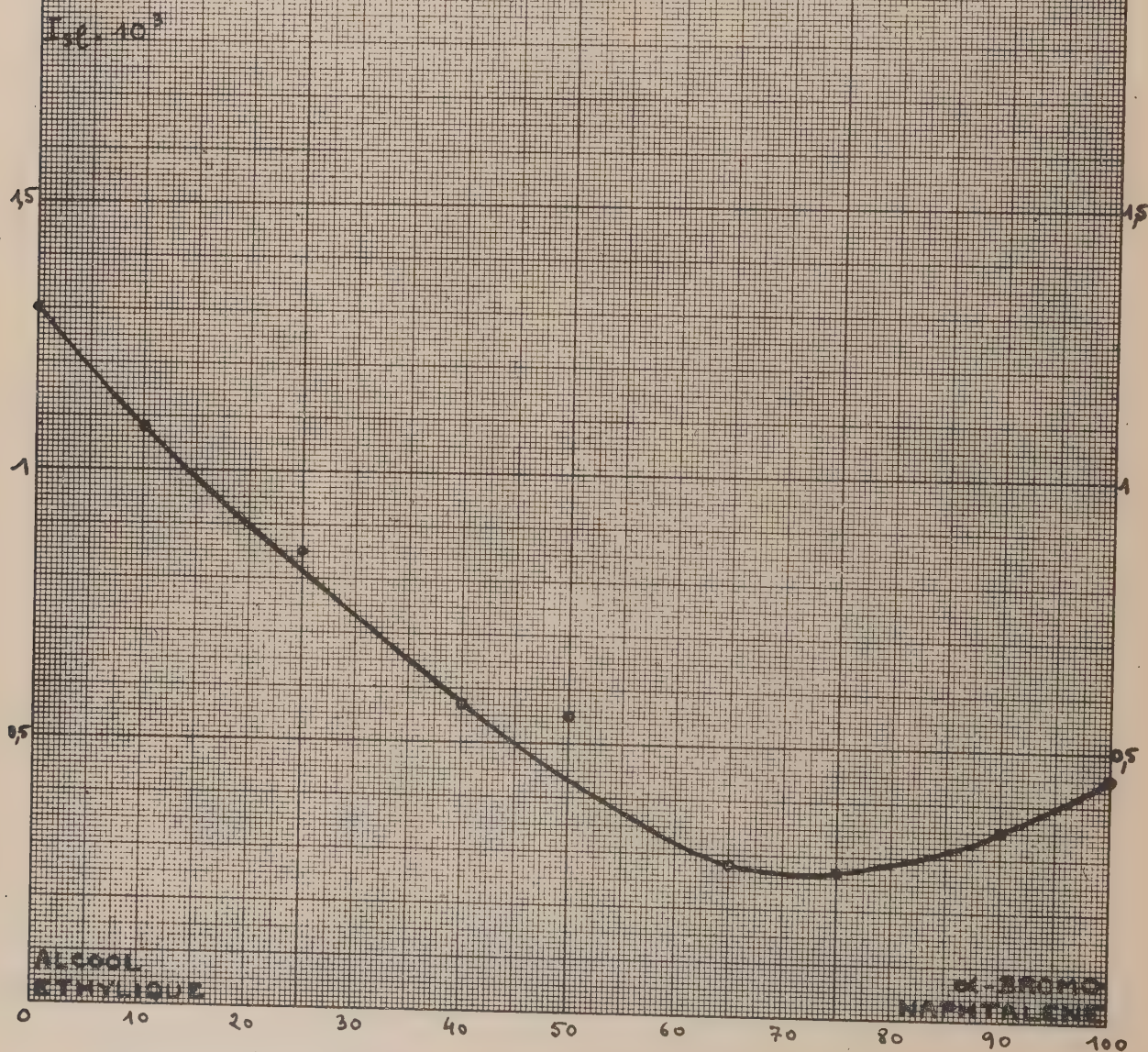
On obtient la courbe $\text{Log } \frac{\sigma}{\eta}$ en faisant la somme des ordonnées des deux précédentes.

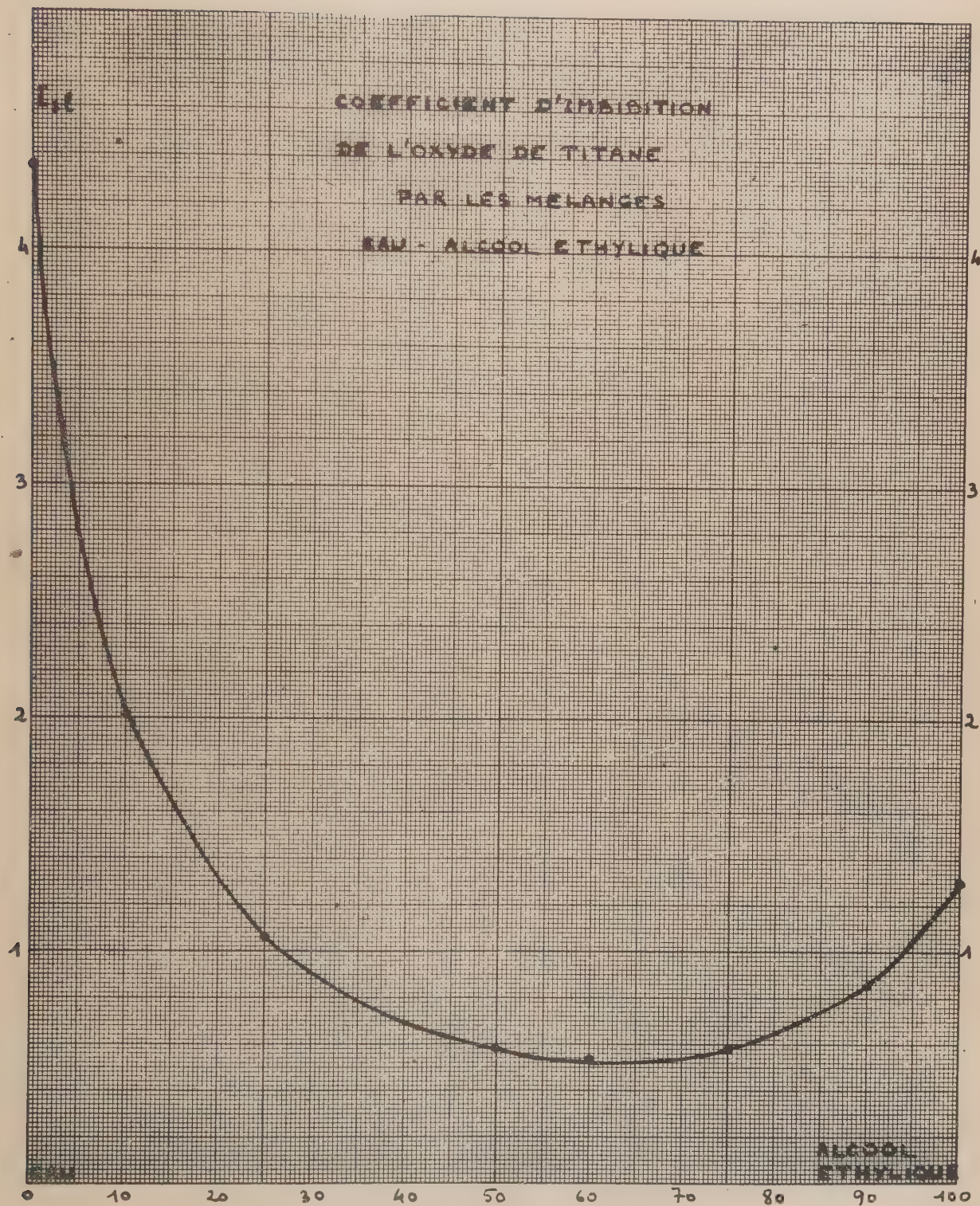
COEFFICIENT D'IMBIBITION
DU CARBON-BLACK
PAR LES MELANGES
BENZENE ALCOOL ETHYLIQUE



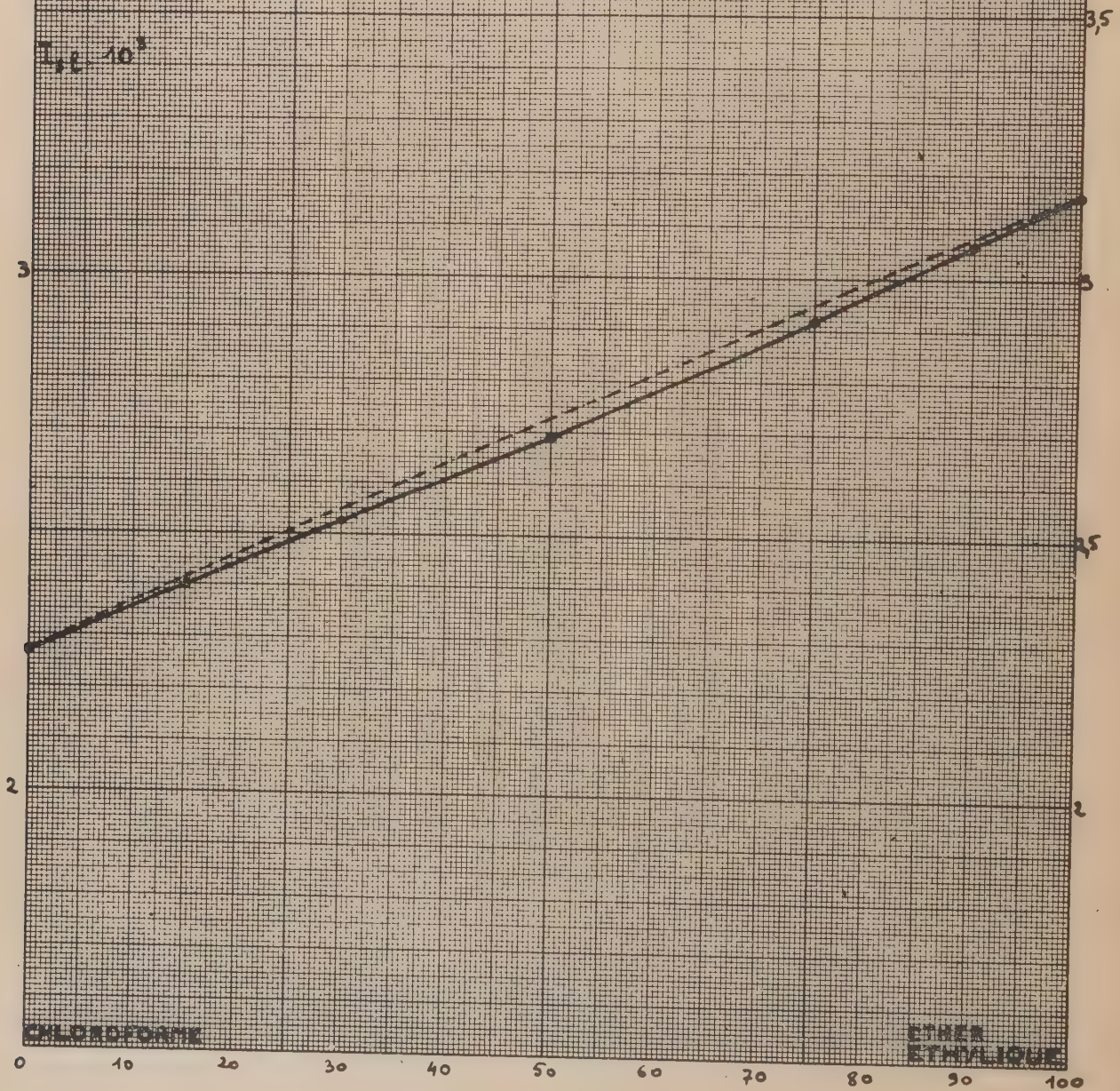


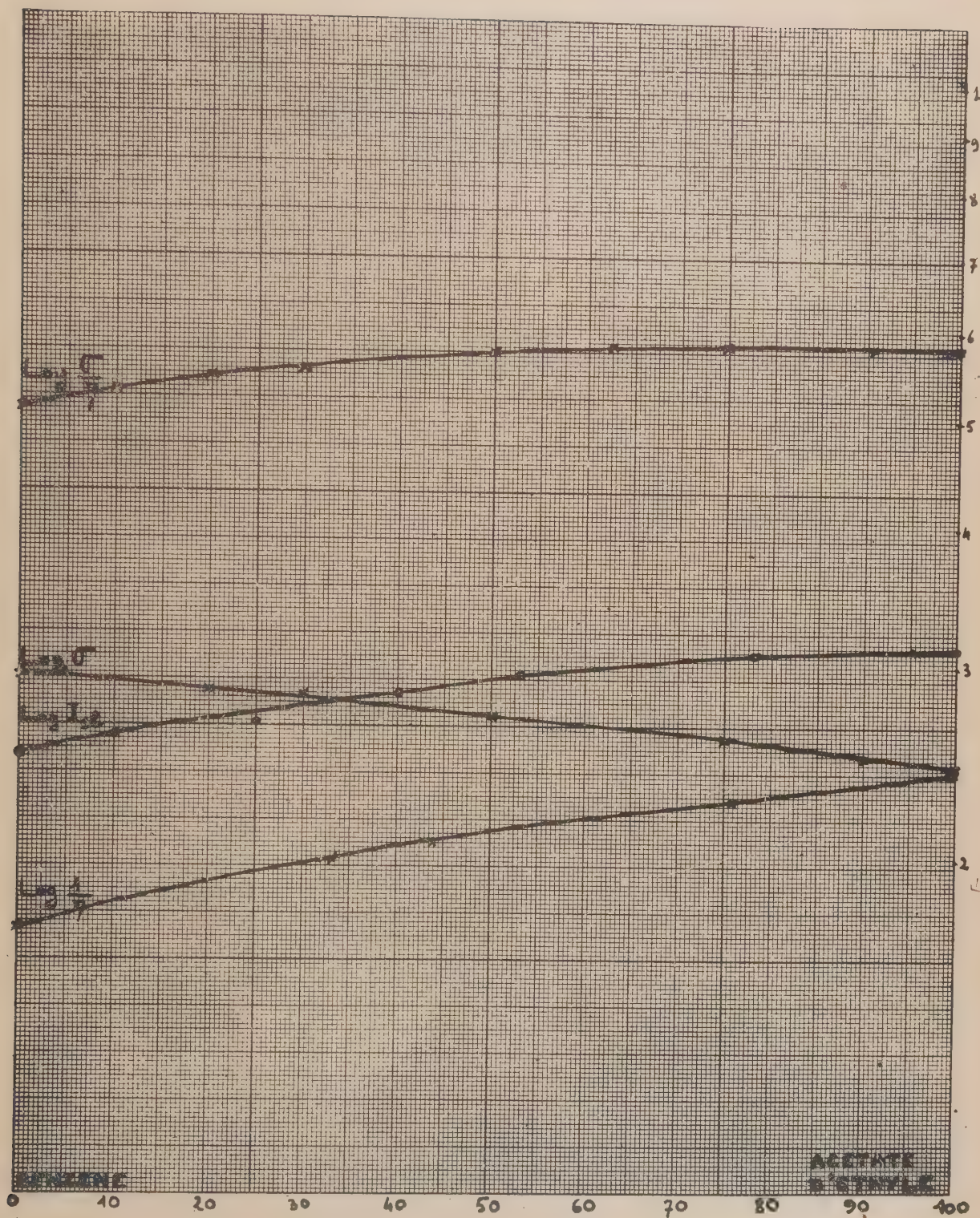
COEFFICIENT D'IMBIBITION
DE L'OXYDE DE TITANE
PAR LES MELANGES
ALCOOL ETHYLIQUE
X BROMO NAPHTALENE





COEFFICIENT D'IMBIBITION
DU CARBON-BLACK
PAR LES MELANGES
ETHER ETHYLIQUE - CHLOROFORME





Nous avons tracé sur le même graphique la courbe de variation de $\text{Log } I_{s1}$

La différence d'ordonnées entre ces deux dernières courbes est égale à $\text{Log } K_{s1}$ à un facteur près.

Nous pouvons constater que K_{s1} varie linéairement en fonction de la concentration.

Autrement dit, dans le cas que nous avons trouvé être le plus général parmi les solvants employés, c'est-à-dire une courbe située au-dessus de la droite I_{s11} I_{s12} et ne possédant pas de maximum, la forme de la courbe dépend uniquement des écarts à une loi linéaire des lois trouvées pour les viscosités et les tensions superficielles des mélanges de deux liquides.

2°) Système oxyde de titane/ eau/ alcool.

Les courbes de variation de $\text{Log } \sigma$ et de $\text{Log } \frac{1}{\eta}$ sont tracées sur papier semi-logarithmique : la seconde présente un minimum. Ces courbes sont de forme très éloignée d'une droite, ce qui s'explique par le fait que les deux liquides sont associés et forment entre eux des complexes associés.

En traçant la courbe dont les points ont pour ordonnées la somme des ordonnées $\text{Log } \sigma$ et $\text{Log } \frac{1}{\eta}$, nous obtenons une courbe présentant un minimum. Il est facile de constater que la courbe de variation de $\text{Log } I_{s1}$ possède une forme semblable en la traçant sur le même graphique.

La différence d'ordonnées entre ces deux courbes donne la variation de $\text{Log } K_{s1}$ à un facteur près.

Cette variation n'est pas aussi régulière que dans le cas précédent. Cependant, les écarts à une loi linéaire pour la variation de K_{s1} sont de l'ordre des erreurs d'expérience.

3°) Système carbon-black/benzène/alcool éthylique.

Les courbes de variation de $\text{Log } \sigma$ et de $\text{Log } \frac{1}{\eta}$ sont tracées de la même manière.

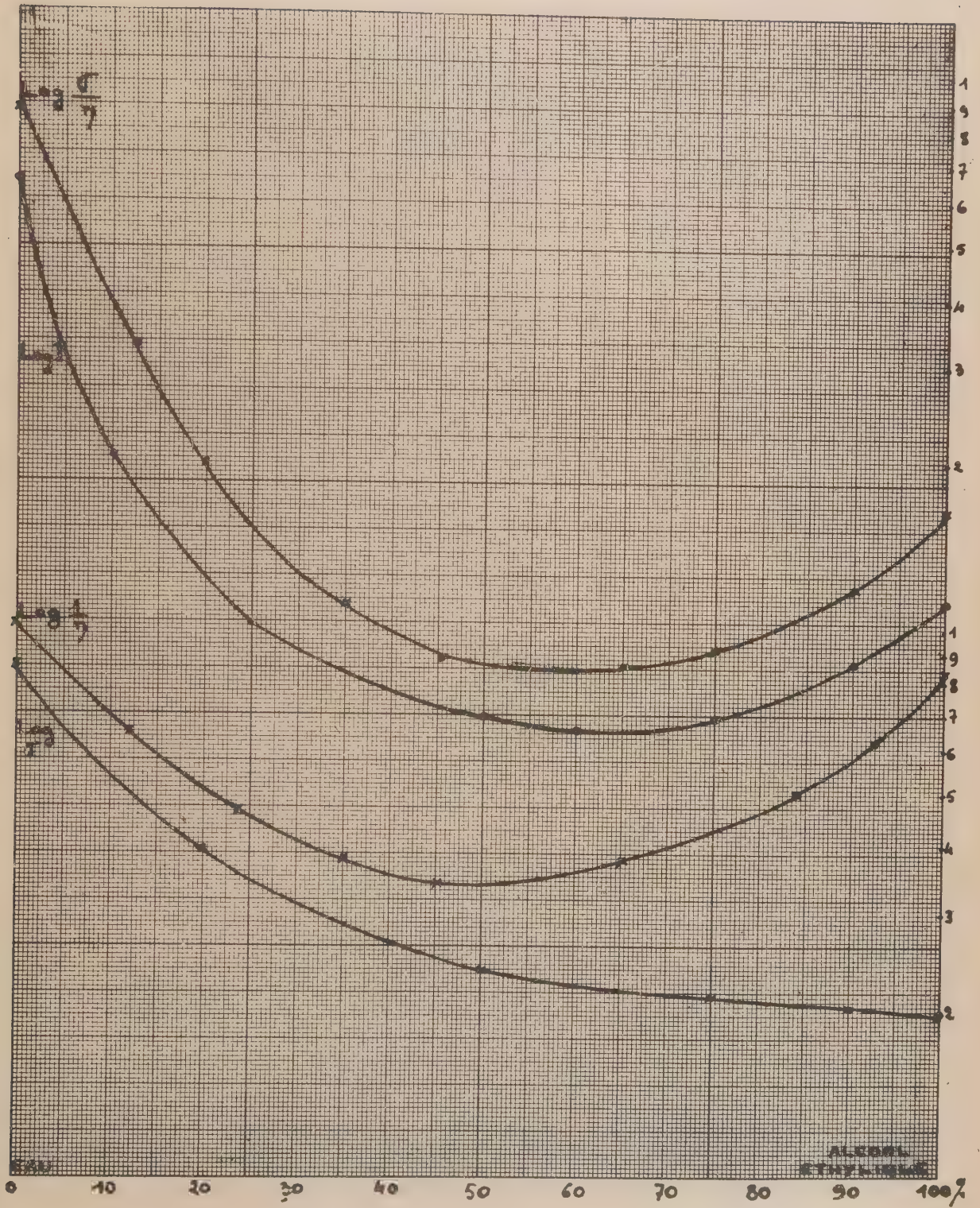
Les mélanges benzène-alcool peuvent être considérés comme contenant des complexes formés de molécules associées en nombre quelconque aussi bien dans la phase superficielle qu'au sein du mélange, la constante d'association étant sensiblement la même dans ces deux phases (voir PRIGOGINE (63)). Cet effet de compensation donne pour σ_1 une courbe avec un point d'inflexion. La courbe de variation de la viscosité présente un minimum pour une concentration d'environ 5 % en alcool éthylique.

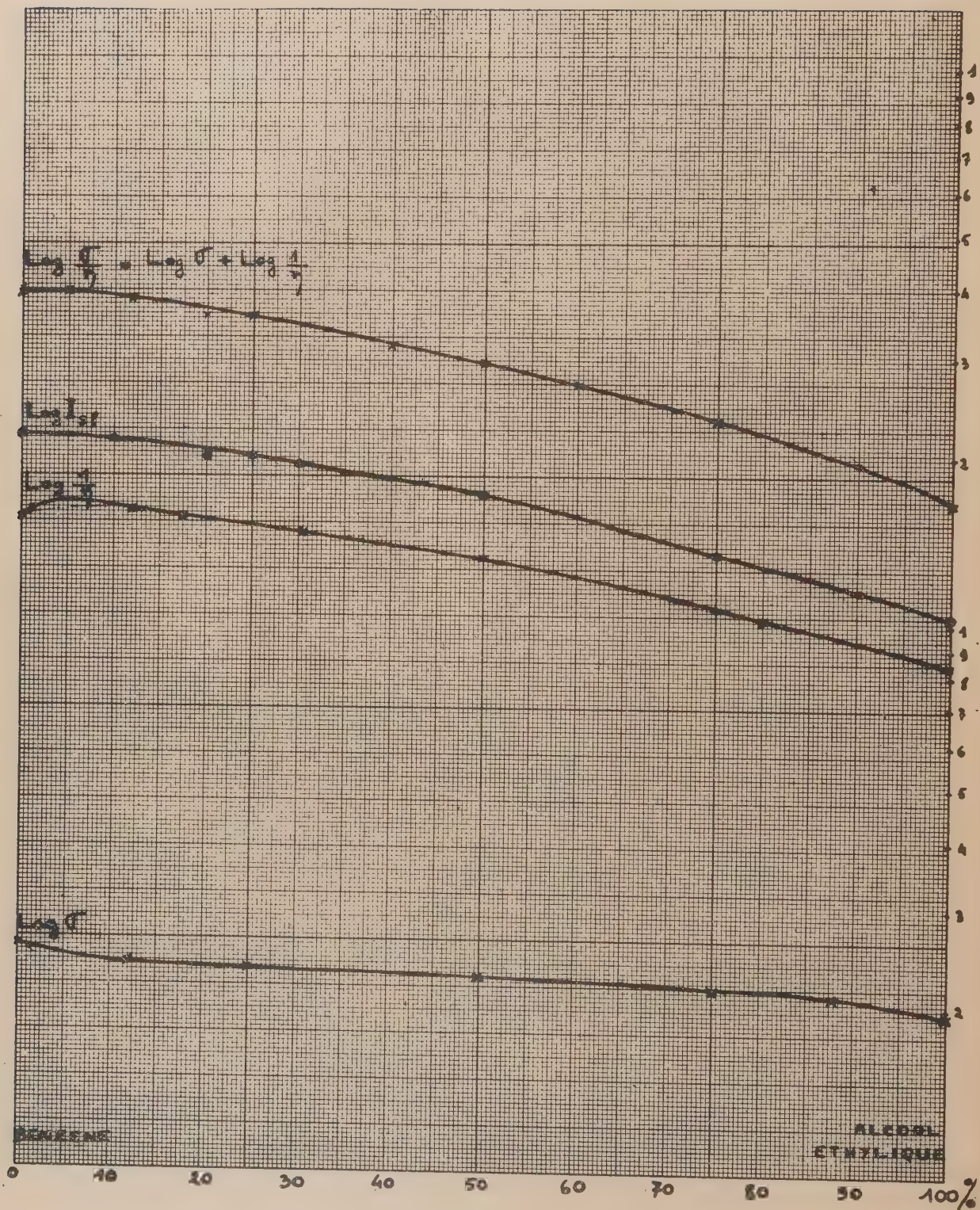
En composant ces deux courbes, on obtient une courbe régulière sans maximum, située au-dessus de la droite I_{s11} I_{s12} . Nous pouvons faire les mêmes constatations que dans les deux cas précédents.

E) LOI D'IMBIBITION DES MELANGES BINAIRES.

Des observations consignées ci-dessus, nous pouvons tirer un ensemble de conclusions :

a) La constante d'adhérence d'un mélange de liquides suit une loi linéaire.





b) La forme des courbes d'imbibition des mélanges binaires est déterminée par la variation de la tension superficielle et de la viscosité en fonction de la composition des mélanges. Seule la pente de la droite $I_{s/1}$ $I_{s/2}$ dépend de la nature du solide.

c) En conséquence, la variation du mouillage d'un solide pulvérulent suivant la composition d'un mélange binaire de liquides est une fonction des propriétés physiques de ces liquides, déterminée par l'association propre et l'association mutuelle des deux liquides.

CONCLUSIONS

L'étude systématique du mouillage des solides pulvérulents par les liquides était rendue difficile par l'absence d'une méthode de mesure rapide.

Après avoir utilisé pendant un certain temps la méthode de mesure de tension d'adhérence décrite par BARTELL et ses collaborateurs, méthode que j'ai légèrement modifiée en introduisant un nouvel appareil pour la mesure des pressions de l'ordre de plusieurs kg/cm^2 , j'ai dû l'abandonner devant les lenteurs expérimentales qu'elle entraînait. J'ai conservé de cette méthode la technique de tassement de la poudre à 150 Kg/cm^2 dans un cylindre de laiton, parce qu'elle donne un bloc de poudre homogène et parfaitement reproductible.

Mais au lieu de mesurer la pression exercée par le liquide à l'intérieur des pores microscopiques subsistant entre les particules, j'ai établi la loi de pénétration du liquide en fonction du temps sous l'action des forces capillaires.

La loi d'imbibition est de la forme $l^2 = k I_{s1} t$, k étant un facteur dépendant des dimensions de l'appareil.

I_{s1} est par définition le coefficient d'imbibition de la poudre par le liquide.

Les courbes expérimentales obtenues sont bien des paraboles pour tous les liquides employés.

Des mesures d'écoulement sous pression constante à travers le même bloc de poudre ont vérifié la modification de la loi de POISEUILLE trouvée par le calcul et qui avait servi à établir la loi d'imbibition. La méthode de mesure dynamique du mouillage m'a permis d'effectuer quelques recherches sur ce phénomène.

La température a une assez faible importance sur le mouillage. On peut affirmer cependant que la tension d'adhérence passe généralement par un maximum dans le domaine de température entre 0 et 100° . Pour la même température, la courbe représentant la variation du coefficient d'imbibition subit une brusque diminution de sa pente.

Connaissant la variation avec la température de la tension superficielle et de la viscosité, j'ai pu déterminer la variation de la constante d'adhérence K ($A = K \sigma_1$) qui présente un maximum aplati pour une certaine température.

J'ai également étudié le coefficient d'imbibition des mélanges binaires de liquides. Les courbes trouvées ont des formes très variées. J'ai cherché dans quelle mesure cette forme est déterminée par la tension superficielle et la viscosité du liquide, ou bien par une modification de la tension interfaciale solide-liquide. Il est probable que le degré d'association superficiel des liquides est la variable à laquelle il faut rattacher le coefficient d'imbibition. Il est à remarquer que la constante d'adhérence est une propriété additive.

Les mélanges constitués par une solution d'agent mouillant possèdent un coefficient

d'imbibition maximum pour une concentration donnée de cet agent.

J'ai porté mon attention sur les applications industrielles qui peuvent découler de la méthode de mesure employée et des résultats qu'elle m'a permis d'atteindre.

Dans l'industrie des peintures, en particulier, le problème consiste à mouiller des poudres pigmentaires minérales et organiques par un liant contenant des liquides organiques et des résines. Ce mouillage des particules élémentaires s'effectue dans un broyeur à cylindres ou à boulets, qui assure la destruction des agglomérats et l'enrobage des grains de pigment par le liant. Le coefficient d'imbibition traduit exactement la rapidité de pénétration du liquide dans les pores des agglomérats. Mais cette pénétration s'effectue à une vitesse décroissante à partir de la surface. Il faudrait donc laisser au contact liant et pigments pendant très longtemps dans la période d'empâtage pour que le temps de broyage soit réduit par la suite d'une façon intéressante.

Cependant, la destruction des agglomérats ne sera pas totale car l'air enfermé dans les régions centrales ne trouve pas d'issue.

Le broyage ne semble donc pas pouvoir être remplacé par un simple passage au mélangeur dans la grande majorité des cas.

J'ai pu également montrer que le broyage à chaud ne présente que peu d'intérêt au point de vue du mouillage.

L'étude des mélanges de liquides a abouti aux résultats suivants :

La constante d'adhérence est une propriété additive.

La rapidité de mouillage par un mélange de liquides ne sera additive que dans la mesure où ces liquides ne présenteront pas de phénomènes d'association propre ou mutuelle.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ADAM The Physics and Chemistry of Surfaces. Clarendon Press Oxford (1938)
- (2) BANGHAM & RAZOUK Trans. Farad. Soc. 1937, 33 , 1459
- (3) BARTELL & ALMY J. Phys. Chem. 1932, 36 , 475, 985
- (4) BARTELL F.E. & J. Am. Chem. Soc. 1934, 56 , 2205
 BARTELL L.S.
- (5) BARTELL & BENNER J. Phys. Chem. 1942, 46 , 847
- (6) BARTELL & FU J. Phys. Chem. 1929, 33 , 1758
- (7) BARTELL & FU Coll. Symposium Ann. 1930, 7 , 135
- (8) BARTELL & GREAGER Ind. Eng. Chem. 1929, 21 , 1248
- (9) BARTELL & HERSHBERGER Ind. Eng. Chem. 1930, 22 , 1304
- (10) BARTELL & HERSHBERGER J. Rheol. 1931, 11 , 178
- (11) BARTELL & OSTERHOF Ind. Eng. Chem. 1927, 19 , 1277
- (12) BARTELL & OSTERHOF Colloid Symp. Monograph 1927, 5 , 113
- (13) BARTELL & OSTERHOF J. Phys. Chem. 1928, 32 , 1553
- (14) BARTELL & OSTERHOF J. Phys. Chem. 1930, 34 , 1399
- (15) BARTELL & MERRILL J. Phys. Chem. 1932, 36 , 1178
- (16) BARTELL & MURRAY Paint Oil Chem. Rev. 1938, 100
- (17) BARTELL & SMITH Ind. Eng. Chem. 1929, 21 , 1102
- (18) BARTELL & WALTON J. Phys. Chem. 1934; 38 , 503
- (19) BARTELL & WOOLEY J. Am. Chem. Soc. 1933, 55 , 3518
- (20) BARTELL & ZUIDEMA J. Am. Chem. Soc. 1936, 58 , 1449
- (21) BELL CUTTER PRICE Wetting and Detergency 1937, 19
- (22) BJERRUM & MANEGOLD Koll. Zts 1927, 43 , 5
- (23) BOYD & HARKINS Bull. Am. Phys. Soc. 13 , n° 5, 10
- (24) BOYD & HARKINS J. Am. Chem. Soc. 1942, 64 , 1190
- (25) BOWLES J.Oil Colour Chem. Assoc. 1934, 17 , 308

- (26) BRUNAUER EMMETT & TELLER J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309
- (27) VON BUZAGH J. Phys. Chem. 1939, 43, 1003
- (28) CAMPBELL Wetting and Detergency 1937, 107
- (29) CARVER Paint Manuf. 1944, 14, 2,45
- (30) CARYL Ind. Eng. Chem. 1941, 33, 731
- (31) DANIEL India Rubber World 1939, 101, 3, 50
- (32) DEFAY & PRIGOGINE Bull. Soc. Chim. Belg. 1944, 53, 115
- (33) DEVAUX Sur les Phénomènes de mouillabilité et les applications de ces phénomènes. Hermann.
- (34) DOUGLAS Nature 1946, 158, 415
- (35) DUBRISAY C.R. Acad. Agric. Franc. 1941, 27, 746
- (36) DUCLAUX Traité de Chimie Physique
- (37) DUMANSKY & TCHAPEK Koll. Zts. 1935, 71, 279
- (38) DUNN, KUSHNER & BAIER Ind. Eng. Chem. 1941, 33, 1157
- (39) DUPRE Théorie mécanique de la chaleur 1869, 393
- (40) EWING & BAUER J. Am. Chem. Soc. 1938, 59, 1548
- (41) FOWKES & HARKINS J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 3377
- (42) FREUNDLICH Kapillar Chemie (Leipzig 1900) I 223
- (43) FREUNDLICH ENSLIN LINDAU Koll. Beih 1933, 37, 242
- (44) GANS J. Phys. Chem. 1945, 49, 165
- (45) GREEN J. Applied Phys. 1942, 13, 611
- (46) HARKINS & CHENG J. Am. Chem. Soc. 1921, 43, I, 35
- (47) HARKINS & DAHLSTROM Ind. Eng. Chem. 1930, 22, 897
- (48) HARKINS & GANS J. Phys. Chem. 1932, 36, 86
- (49) HARKINS & JURA J. Chem. Phys. London 1943, 11, 560
- (50) HARKINS & LIVINGSTON J. Chem. Phys. 1942, 10, 342
- (51) ILLIN & KISSELEV Koll. Zts 1934, 66, 28
- (52) ILLIN & KISSELEV J. Phys. Chem. URSS 1939, 13, 660-674

- (53) KISSELEV Uspekhi khim 1940, 9, 1
- (54) LIVINGSTON J. Phys. Chem. 1945, 49, 165
- (55) MAC MILLEN Ind. Eng. Chem. 1930, 22, 890
- (56) MAC MILLEN J. Rhéol. 1932, 3, 75, 163
- (57) MACY J. Phys. Chem. 1931, 35, 1397
- (58) METZGER C.R. Acad. Sc. 1946, 222, 948
- (59) NUTTING Ind. Eng. Chem. 1925, 17, 1035
- (60) PEASE J. Phys. Chem. 1945, 49, 120
- (61) PANCHENKOV J. Phys. Chem. URSS 1946, 20, 1011-20
- (62) POUILLET Ann. Chim. Phys. 1822, 20, 141
- (63) PRIGOGINE Bull. Soc. Chim. Belg. 1945, 54, 286-302
- (64) PRYCE & JONES J. Oil Colour Chem. Assoc. 1934, 17, 308
- (65) RAYLEIGH Phil. Mag. Série 5, 1890, 30, 285
- (66) REHBINDER
LAGUTKINA, WENSTROM Zts. Phys. Chem. 1930, 146 A, 63
- (67) REISING Ind. Eng. Chem. 1937, 29, 565
- (68) RIDEAL Surface Chemistry - Cambridge University Press 1930.
Revu en 1942
- (69) SAUER & GUSSMANN Koll. Zts. 1938, 82, 253
- (70) DE WAELE J. Am. Chem. Soc. 1926, 48, 2760
- (71) DE WITT Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1930, 2, 424
- (72) YOUNG Phil. Trans. 1805, 54
- (73) YOUNG Trans. Roy. Soc. London I 1805, 95, 65

TABLE DES MATIÈRES

BIBLIOGRAPHIE.. .. .	3
PHENOMENE DE MOUILLAGE	12
METHODES DE MESURE	17
RESULTATS EXPERIMENTAUX	30
ETUDE THERMIQUE	47
ETUDE DES MELANGES BINAIRES	58
CONCLUSIONS	80
BIBLIOGRAPHIE	82

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

STRUCTURE CHIMIQUE DES AGENTS MOUILLANTS

VU et APPROUVE :

Paris, le 12 Juin 1948

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris

J. SARRAILH

